

STRUKTURELLE, OPTISCHE UND
MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN VON
NANOKRISTALLINEN METALLOXID–DÜNNFILMEN
MIT MESOPORÖSER MORPHOLOGIE



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„Doctor rerum naturalium“

– Dr. rer. nat. –

eingereicht am

Fachbereich 08 - Biologie und Chemie

der Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Dipl.-Chem. Christian Suchomski

März 2012

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 2009 bis März 2012 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernd Michael Smarsly.

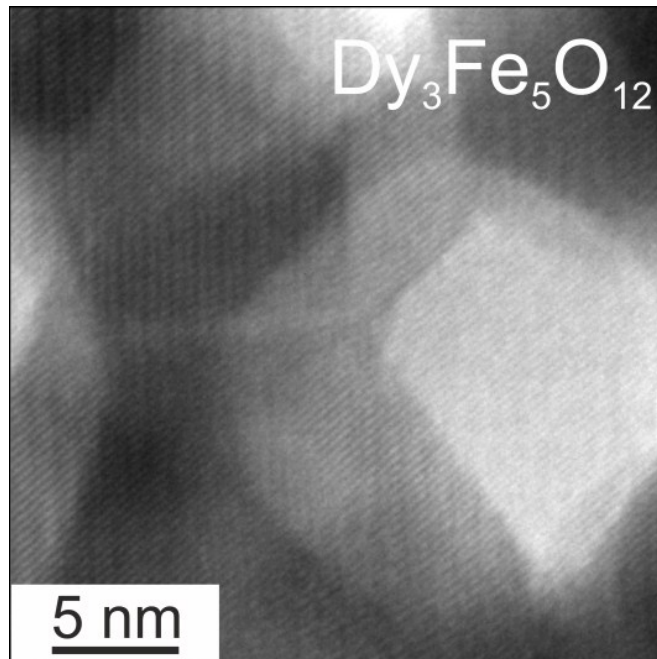
Eidesstattliche Erklärung:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Suchomski

Christian Suchomski

Erstgutachter:	Prof. Dr. Bernd Michael Smarsly
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Michael Tiemann
Abgabedatum der Dissertation:	23.03.2012
Tag der Disputation	16.05.2012



Nanowürfel (Rhombendodekaeder): TEM-Bild von einem Eisen-Granat.

Diese Arbeit ist meiner Familie und Katharina Dudacy gewidmet. |

*Der Fortschritt geschieht heute so schnell,
dass, während jemand eine Sache für gänzlich
undurchführbar erklärt, er von einem anderen
unterbrochen wird, der sie schon realisiert hat.*

Albert Einstein

Deutscher Physiker, 1879-1955.

Kurzfassung¹

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von magnetischen Metalloxid-Dünnschichten mit periodisch angeordneten Mesoporen und kristallinen Porenwänden. Die Porensysteme wurden mithilfe von amphiphilen Blockcopolymeren und molekularen Präkursoren über einen verdampfungsinduzierten Selbstaggregationsprozess hergestellt. In diesem ordnen sich die letztgenannten organischen und anorganischen „Bausteine“ gezielt zu mesoskopischen Nanostrukturen an. Insgesamt wurden drei komplexe Verbindungsklassen an ternären Metalloxiden in mesoporöser Form erfolgreich hergestellt. Im Einzelnen waren dies Chrom- und Eisen-basierte Spinelle, Seltenerd-Eisen-Granate sowie Seltenerd-Orthoferrite. In diesem Zusammenhang sind zu nennen: Cobaltchromit (CoCr_2O_4), Cadmiumferrit (CdFe_2O_4), Yttrium-Eisen-Granat ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) und Lutetium-Orthoferrit (LuFeO_3). Zur Veranschaulichung und Beschreibung der Porenmorphologie wurden verschiedene bildgebende Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt. Ergänzend zu diesen Verfahren wurden weitere Charakterisierungsmethoden wie Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, Raman-Spektroskopie und SQUID-Magnetometrie eingesetzt, um Erkenntnisse über die atomare Zusammensetzung der Metalloxide zu erhalten. Es wurde festgestellt, dass sich beispielsweise die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von CoCr_2O_4 und $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nicht wesentlich vom entsprechenden Bulkmaterial unterscheiden. Dahingegen zeigte CdFe_2O_4 sowohl ein abweichendes magnetisches als auch optisches Verhalten.

Abstract

This thesis addresses the preparation and characterization of magnetic metal oxide thin films with periodically arranged mesopores and crystalline pore walls. The pore systems were created using amphiphilic block copolymers and molecular precursors via an evaporation-induced self-assembly (EISA) process. In this process the latter organic and inorganic building blocks form well-defined mesoscopic nanostructures. Overall, three complex compound classes of ternary metal oxides were successfully produced in mesoporous state. In particular, these were chromite and ferrite spinels, rare-earth iron garnets and rare-earth orthoferrites. The main compounds include cobalt chromite (CoCr_2O_4), cadmium ferrite (CdFe_2O_4), yttrium iron garnet ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) and lutetium orthoferrite (LuFeO_3). Various imaging methods were used to depict and describe the pore morphology such as scanning electron microscopy, atomic force microscopy and transmission

¹ Kurzfassung, siehe Kapitel 7 für eine detaillierte Zusammenfassung.

electron microscopy. In order to gain insights into the atomic composition of the metal oxides, additional techniques including X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy and SQUID magnetometry were employed. For example it was found, that the structural and magnetic characteristics of CoCr_2O_4 and $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ did not differ substantially from their bulk counterpart. In contrast, CdFe_2O_4 exhibited deviating magnetic and optical behavior.

Abkürzungen und Symbole

Å	Ångström
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <u>a</u> tomic <u>f</u> orce <u>m</u> icroscopy)
CAS	<u>C</u> hemical <u>A</u> bstracts <u>S</u> ervice
EISA	engl. <u>e</u> vaporation- <u>i</u> nduced <u>s</u> elf- <u>a</u> ssembly (verdampfungsinduzierte Selbstaggregation)
FC	Feldkühlung (engl. <u>f</u> ield- <u>c</u> ooled)
JCPDS	engl. <u>J</u> oint <u>C</u> ommittee on <u>P</u> owder <u>D</u> iffraction <u>S</u> tandards
KLE	engl. <u>k</u> raton- <u>l</u> iquid- <u>b</u> lock- <u>p</u> oly(<u>e</u> thylene oxide)
IUPAC	engl. <u>I</u> nternational <u>U</u> nion of <u>P</u> ure and <u>A</u> ppplied <u>C</u> hemistry
<i>H</i>	Magnetfeld
H_C	magnetische Koerzitivfeldstärke
LMCT	Ligand-zu-Metall-Ladungs-Transfer (engl. <u>l</u> igand-to- <u>m</u> etal- <u>c</u> harge- <u>t</u> ransfer)
<i>M</i>	Magnetisierung
<i>m</i>	Magnetisches Moment
M_s	Sättigungsmagnetisierung
OKFSE	<u>o</u> ktaedrische <u>K</u> ristall <u>f</u> eld <u>s</u> tabilisierungs <u>e</u> nergie
OPSE	Oktaederplatzstabilisierungsenergie (engl. <u>o</u> ctahedral <u>s</u> ite <u>p</u> reference <u>e</u> nergy)
r	Kationenradius
REM	<u>R</u> astere <u>l</u> ektronen <u>m</u> ikroskopie
RT	Raumtemperatur
SAED	Feinbereichsbeugung (engl. selected area electron diffraction)
SQUID	supraleitendes Quanten-Interferenz-Gerät (engl. <u>s</u> uperconducting <u>q</u> uantum <u>i</u> nterference <u>d</u> evice)
T	Temperatur
T_B	Blockierungstemperatur (engl. blocking temperature)
T_C	<i>Curie</i> -Temperatur
TGA-MS	<u>t</u> hermogravimetrische <u>A</u> nalyse gekoppelt mit <u>M</u> assenspektrometrie
TKFSE	<u>t</u> etraedrische <u>K</u> ristall <u>f</u> eld <u>s</u> tabilisierungs <u>e</u> nergie
T_{Komp}	Kompensationstemperatur

T_N	<i>Néel</i> -Temperatur
T_S	Spinumordnungs-Temperatur (engl. spin reorientation temperature)
TEM	<u>T</u> ransmissions <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskopie
w.E.	willkürliche Einheiten
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. <u>X</u> -ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. <u>X</u> -ray powder <u>d</u> iffraction)
WAXS	Weitwinkel-Röntgenbeugung (engl. <u>w</u> ide <u>a</u> ngle <u>X</u> -ray <u>s</u> cattering)
ZFC	Nullfeldkühlung (engl. <u>z</u> ero- <u>f</u> ield- <u>c</u> ooled)
α	Absorptionskoeffizient
k_B	Boltzmann-Konstante
$h\nu$	Photonenenergie
λ	Inversionsparameter
μ_B	Bohr-Magneton
μ_{eff}	Zahl effektiver Bohr-Magnetonen

Inhaltsverzeichnis

	Erklärung	III
	Kurzfassung	VII
	Abkürzungen und Symbole	IX
1.	Einleitung	
1.1	Motivation und Zielsetzung	1
2.	Grundlagen und Theorie	
2.1	Chrom- und Eisen-basierte Spinelle	7
2.2	Seltenerd-Eisen-Granate	13
2.3	Seltenerd-Orthoferrite	21
2.4	Herstellung mesoporöser Dünnschichten	25
3.	Verwendete Charakterisierungsmethoden	
3.1	Absorptionsspektroskopie	27
3.2	Rasterelektronenmikroskopie	27
3.3	Rasterkraftelektronenmikroskopie	27
3.4	Transmissionselektronenmikroskopie	27
3.5	Physisorption und Profilometrie	27
3.6	Raman-Spektroskopie	28
3.7	Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall	28
3.8	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	28
3.9	Röntgenweitwinkelstreuung	28
3.10	Thermogravimetrische Analyse	29
3.11	Magnetometrie mittels supraleitendem Quanteninterferometer ..	29

4.	Chemikalienverzeichnis	31
5.	Probenpräparation der Dünnfilm-Materialien	
5.1	Cobaltchromit (CoCr_2O_4) und Zinkchromit (ZnCr_2O_4)	33
5.1	Mischphase aus Cobaltchromit und Cobaltferrit (CoCrFeO_4)	33
5.1	Mischphase aus Zinkchromit und Zinkferrit (ZnCrFeO_4)	33
5.2	Cadmiumferrit (CdFe_2O_4)	33
5.3	Eisen-Granate des Typs $\text{SE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (SE = Gd, Tb, Dy, Y)	34
5.4	Seltenerd-Orthoferrite des Typs SEFeO_3 (SE = La–Lu, Y).....	35
5.4.1	Mischphase $\text{Dy}_{1/3}\text{Ho}_{1/3}\text{Er}_{1/3}\text{FeO}_3$	36
6.	Ergebnisse und Diskussionen	
6.1	Chrom- und Eisen-basierte Spinelle	37
6.2	Cadmiumferrit	53
6.3	Seltenerd-Eisen-Granate, $\text{SE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (SE =Y, Gd, Tb, Dy)	59
6.4	Seltenerd-Orthoferrite, SEFeO_3 (SE = La–Lu, Y) und $\text{Dy}_{1/3}\text{Ho}_{1/3}\text{Er}_{1/3}\text{FeO}_3$	75
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	85
8.	Literaturverzeichnis	87
9.	Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge	113
10.	Danksagung	115

1. EINLEITUNG

1.1 Motivation und Zielsetzung

Die Nanotechnologie zählt gegenwärtig zu den zukunftssträchtigen Forschungsgebieten, in denen Wissenschaftler aus Bereichen wie Biologie, Chemie und Physik interdisziplinär die Welt des „Nanokosmos“ erforschen. Die Begeisterung für die Nanowissenschaften findet ihren Ursprung in zwei wesentlichen Ursachen. Angetrieben von der Neugierde versuchen Forscher durch Manipulation der Größe, Gestalt und Zusammensetzung von Materie, neue chemische und physikalische Eigenschaften zu entdecken. Diese sind zum einen von wissenschaftlichem Interesse in der Grundlagenforschung und zum anderen von technologischer Relevanz. Infolgedessen ist die Entwicklung von maßgeschneiderten Nano- bzw. Funktionsmaterialien mit verbesserten Materialeigenschaften ins Zentrum der aktuellen Forschung gerückt. Zur Realisierung von noch leistungsfähigeren Materialien ist die Miniaturisierung von Festkörpern zu einem unverzichtbaren Instrument geworden. Die Materialeigenschaften von mikrokristallinen Werkstoffen haben ihre Leistungsgrenze praktisch erreicht und können nur noch graduell optimiert werden. Dahingegen eröffnen Nanomaterialien in Form von ultradünnen Schichten (Dünnschichten), Nanodrähten und -partikeln vielfältige Perspektiven, gezielt Materialeigenschaften zu „designen“. In Abbildung 1 wird ein Überblick über die Größenordnung von Nanomaterialien gegeben.

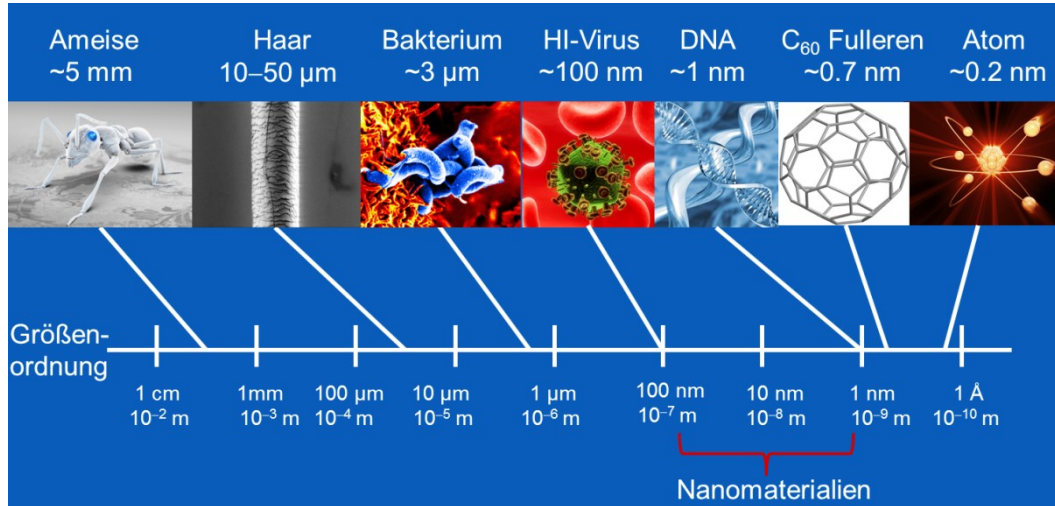


Abb. 1. Längenskala zur Klassifizierung von mikro- und nanoskopischen Objekten, bezogen auf ihren Durchmesser.¹

Die Abnahme der Teilchengröße führt oftmals zu einer sprunghaften Eigenschaftsänderung in Festkörpern. Aufgrund spezieller Größeneffekte („*Finite-Size-Effekte*“, „*Quantum-Size-Effekte*“, etc.) ändern sich die Eigenschaften von nanoskaligen Materialien, z. B. in Form ihres elektrischen, magnetischen und optischen Verhaltens.^{2, 3} Die Ursachen können im Wesentlichen auf die Ver-

kleinerung der Korngröße, der erhöhten Oberflächenenergie sowie auf Grenzflächeneffekte zurückgeführt werden. Zur Demonstration werden in Abbildung 2 verschiedene Beispiele dargestellt. Ebenfalls sei erwähnt, dass nanometergroße Materialien unterhalb einer signifikanten Korngröße nahezu keiner plastischen Verformung mehr unterliegen und deshalb verbesserte mechanische Eigenschaften wie höhere Elastizität oder Härte aufweisen.⁴

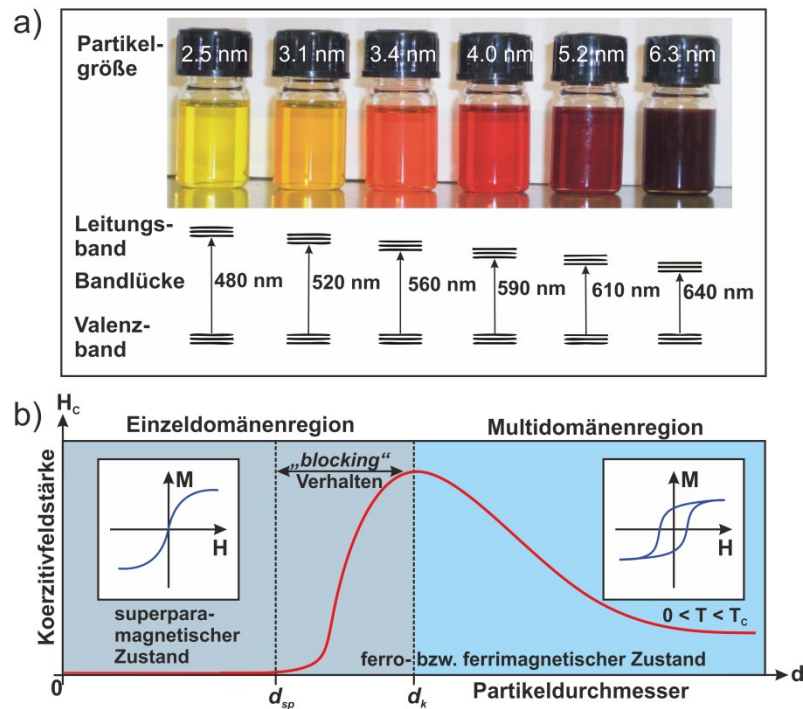


Abb. 2. (a) Toluol-Dispersion von Cadmiumselenid-Nanopartikeln, die abhängig von der Teilchengröße unterschiedliche Emissionsfarben aufweisen (Größenquantisierungseffekt).¹ (b) Auftragung der magnetischen Koerzitivfeldstärke gegen den Partikeldurchmesser.^{5, 6} Bei Verringerung der Teilchengröße ändert sich der Magnetismus empfindlich (siehe Erklärung unten). Der superkritische und kritische Partikeldurchmesser wird als d_{sp} bzw. d_k abgekürzt.

Folgendes Beispiel soll den Einfluss des *Finite-Size*-Effekts, der mit Quantenbeschränkungen von Elektronen oder einem Symmetriebruch der Kristallstruktur am Rande eines Teilchens einhergehen kann, für magnetische Materialien veranschaulichen.⁷ Allgemein besitzen Ferro-⁸ und Ferrimagnetika⁹ wie Eisen, Fe, und Magnetit, Fe_3O_4 , auf makroskopischer Ebene eine Vielzahl von magnetischen Domänen. In dieser Multidomänenstruktur ordnen sich gleichgerichtete magnetische Momente in Weißschen Bezirken an und werden durch Domänenwände („Bloch-Wände“) von nicht gleichgerichteten, meist antiparallelen Momenten, getrennt. In mikrokristallinen Zustand beträgt der mittlere Durchmesser der Weißschen Bezirke ca. 10^3 – 10^4 nm,¹⁰ kann aber auch viele Größenordnungen kleiner sein wie z. B. 15 nm bzw. 178 nm (berechnete Werte) in Fe und

Fe_3O_4 .^{6, 11} Unterhalb einer materialspezifischen Korngröße bestehen Teilchen nur noch aus einer einzelnen magnetischen Domäne, in der alle Spins in dieselbe Richtung zeigen. Bei hinreichend großer thermischer Energie ($k_B \cdot T$) wird die spontane Magnetisierung einer Einzeldomäne überwunden, so dass die parallele Ausrichtung der Spins zu einer statistisch fluktuierenden Anordnung übergeht. Somit gehen die ferro- und ferrimagnetischen Ordnungen komplett verloren. Das Phänomen wird als Superparamagnetismus bezeichnet und tritt oberhalb der Blockierungstemperatur, T_B (engl. *blocking temperature*), auf. In der Temperaturregion $T < T_B < T_C$ (T_C = Curie-Temperatur) behalten die magnetischen Momente allerdings ihre Orientierung im Magnetfeld, so dass eine spontane Magnetisierung resultiert (bekannt als „*blocking*“ Verhalten).

Ein weiteres Instrument zur Optimierung der Materialeigenschaften ist die Nanostrukturierung. Durch gezielte Veränderung der Oberflächenstruktur kann die Wechselwirkung zwischen Festkörpern an der Grenzfläche verbessert werden. Dies ist beispielsweise in der Biomedizin¹² und Fotokatalyse¹³ von immenser Wichtigkeit. In der belebten und unbelebten Natur existieren eine Reihe von Mikro- und Nanoarchitekturen (siehe Abbildung 3), die Vorlagen für heutige nanostrukturierte Funktionsmaterialien sind.

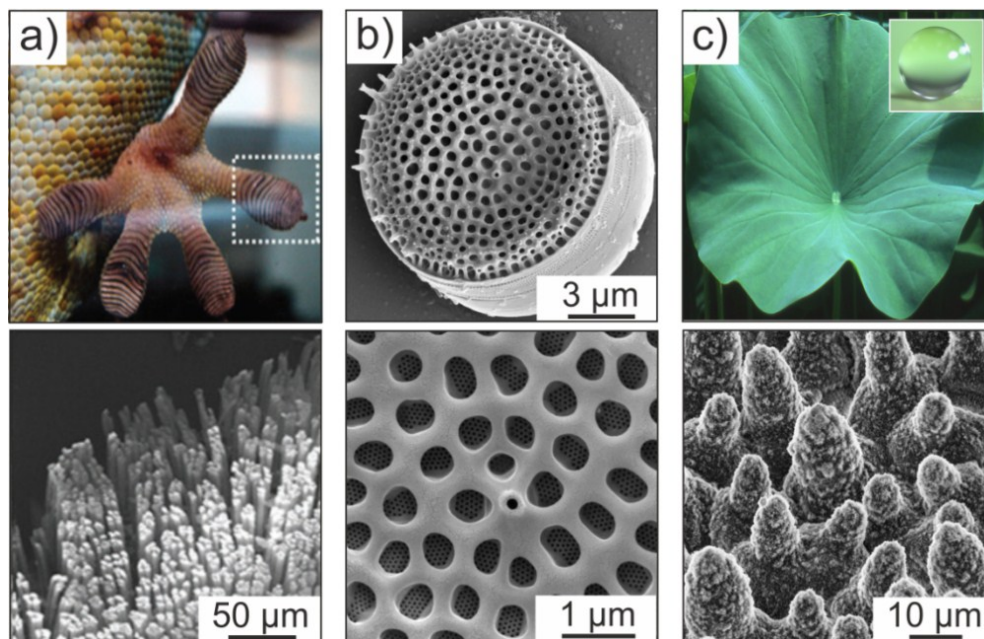


Abb. 3. (a) Bild eines Geckofußes. In der unteren REM-Aufnahme sind die Nanohärchen (*Setae* genannt) zu erkennen, die dem Gecko seine „Haftkraft“ verleihen.¹⁴ (b) SiO_2 -Gerüst einer Kieselalge (*Thalassiosira cedarkeyensis*) aus der Golfküste von Florida.¹⁵ Die REM-Aufnahmen zeigen nanostrukturierte groß- und kleinporige Bereiche an der Oberfläche. (c) Blattoberfläche einer indischen Lotosblume (*Nelumbo nucifera*). Die REM-Aufnahme zeigt die mikrostrukturierte Oberfläche, die von wasserabstoßenden Wachskristallen überzogen ist.^{16, 17}

In der Raffinerietechnik und Petrochemie nutzt man seit vielen Jahrzehnten natürlich vorkommende nanoporöse Zeolithe („Alumosilicate“) aufgrund ihres beträchtlichen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses als Katalysatoren.¹⁸ Synthetisch hergestellte Zeolithe werden bevorzugt in der Wasseraufbereitung als Ionenaustauscher und Molekularsiebe eingesetzt.¹⁹ Grundsätzlich weisen nanoporöse Festkörper spezifische Oberflächen von mehreren hundert bis tausend Quadratmetern pro Gramm auf. Im Allgemeinen werden nanoporöse Materialien in mikro-, meso- und makroporöse Stoffe unterteilt. Gemäß der IUPAC-Nomenklatur²⁰ werden Stoffe mit einem Porendurchmesser zwischen 2–50 nm als mesoporös klassifiziert. Unterhalb von 2 nm spricht man von mikroporösen und oberhalb von 50 nm von makroporösen Stoffen.

Die gezielte Synthese von kristallinen Metalloxiden mit definierter Porosität und großer Oberfläche ist für eine Vielzahl von Anwendungsbereichen wie Sensorik, magnetischen Datenspeicherung, elektrochemische Energieumwandlung und -speicherung essenziell und von großem wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Interesse.²¹ Zwei der wichtigsten Kriterien für eine effiziente Nutzung von porösen Materialien sind eine möglichst einheitliche Porengröße und regelmäßige Porenverteilung über den gesamten Volumenbereich. Porennetzwerke mit dreidimensionaler Gerüststruktur können zudem als Trägermaterial („Füllkörper“) genutzt werden und über nasschemische oder galvanotechnische Verfahren mit Gastspezien (Chromophore, amorphe oder kristalline Feststoffe) befüllt bzw. beschichtet werden („Wirt-Gast-System“), so dass selbst außergewöhnliche Kompositmaterialien anwendungsspezifisch maßgeschneidert werden können.

Die Herstellung von nanokristallinen oxidischen Materialien mit definierter Porosität im sub-40 nm-Bereich stellt aktuell eine herausfordernde Aufgabe dar. In den letzten Jahren hat sich diesbezüglich das Endo- und Exotemplatverfahren als besonders geeignet herausgestellt.²² Beim Exotemplatverfahren wird beispielsweise ein rigider poröser Festkörper wie SBA-15²³ (SiO₂), mit einem molekularen Präkursor infiltriert („*wet impregnation*“). Im nächsten Schritt wird das Templat extrahiert oder herausgeätzt. Nach Entfernung des porenhaltigen Gerüstmaterials verbleibt, je nach Verknüpfung der Poren im Templat, entweder ein poröses Netzwerk oder ein feinverteilter Feststoff zurück. Aufgrund der „aggressiven“ Extraktion ist das Exotemplatverfahren auf bestimmte Systeme limitiert und nicht universell anwendbar. Eine ergänzende Alternative stellt das Endotemplatverfahren dar. In diesem Verfahren werden Hohlräume in einem Festkörper durch den Einschluss von Templaten erzeugt. Das Templat wird später durch thermische Behandlung entfernt und generiert gleichzeitig offenporige Hohlräume. In den vergangenen Jahren konnte demonstriert werden, dass Polymer-basierte Templatierungsverfahren eine geeignete Methode darstellen, mesoporöse Metalloxide mit gleichmäßigen Poren und kristallinen Porenwänden herzustellen.²⁴⁻²⁶ Die Bildung solcher Materialien beruht auf der Tatsache, dass sich amphiphile Blockcopolymere in bestimmten Lösungsmitteln spontan zu höchst regelmäßigen Nanostrukturen, einer lyotropen flüssigkristallinen Phase, an-

ordnen.²⁷ Durch einen verdampfungsinduzierten Selbstaggregationsprozess (engl. *evaporation-induced self-assembly* (EISA) *process*)²⁸ von Blockcopolymeren als strukturdirigierende Reagenzien und Metalloxid-Präkursoren (Metallsalze, vorgeformte Nanopartikel, etc.) können mesostrukturierte Dünnschichten erzeugt werden (siehe Kapitel 2.4).

Das Ziel dieser Arbeit war, mit dem zuletzt genannten Templatieransatz, der eine große Ähnlichkeit mit dem „*True Liquid Crystal Templating*“²⁹ aufweist, mesoporöse und kristalline Metalloxide in Form von Dünnschichten herzustellen. Als Porogen („Porenbildner“) wurde in diesem *Nanocasting*-Verfahren das amphiphile Diblockcopolymer Poly(ethylen-*co*-butylen)-poly(ethylenoxid)³⁰ verwendet.

Der Fokus lag bei Beginn der Dissertation zunächst auf magnetische Chrom- und Eisen-Spinelle der Zusammensetzung $M\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ mit $M = \text{Co}, \text{Zn}$ ($x = 0, 1$), CdFe_2O_4 sowie auf Seltenerd-Eisen-Granate, $\text{SE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ mit $\text{SE} = \text{Gd-Dy}$ und Y , wurde aber im Verlauf der Arbeit noch auf die Seltenerd-Orthoferrite, SEFeO_3 , ausgedehnt. Bei der Untersuchung des Kristallisationsverhaltens amorpher $\text{SE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschichten wurde erstaunlicherweise festgestellt, dass diese über eine besondere Übergangsphase, den hexagonalen Seltenerd-Orthoferriten, $h\text{-SEFeO}_3$, kristallisieren. Diese Verbindungsklasse wurde erst vor wenigen Jahren entdeckt und besitzt interessante Eigenschaften wie Ferrimagnetismus und Ferroelektrizität. Solche Metalloxide zählen deshalb zu den potenziellen Kandidaten für magnetische Bauelemente wie Magnetfeldsensoren oder nichtflüchtige Datenspeicher.^{31, 32} Aus diesem Grund wurde im Detail untersucht, welche Seltenerden, SE, in der hexagonalen Orthoferrit-Struktur hergestellt werden können. Darüber hinaus beschäftigt sich die Arbeit mit drei grundlegenden Fragestellungen zum Thema Größeneffekte auf der Nanometerskala.

(1) Inwieweit beeinflusst die Korngröße die strukturellen, optischen und magnetischen Eigenschaften der hergestellten Metalloxidsysteme? (2) Ist die chemische Zusammensetzung der nanostrukturierten Metalloxide identisch mit dem Bulkmaterial? (3) Welchen Einfluss besitzt die mesoporöse Morphologie auf die Materialeigenschaften?

Die Arbeit ist thematisch in zwei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Spinell-, Granat- und Orthoferrit-Verbindungen im Bulkmaterial beschrieben. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse der Charakterisierungen erläutert und mit dem Bulkmaterial verglichen.

2. Grundlagen und Theorie

2.1 Chrom- und Eisen-basierte Spinelle

Oxidische Spinelle des Formeltyps AB_2O_4 bilden eine Stoffklasse von annähernd 120 Spinell-Verbindungen³³ und können vielfältigste Eigenschaften wie Ferrimagnetismus, $MnFe_2O_4$,³⁴ Antiferromagnetismus, $CdFe_2O_4$,³⁵ gleichzeitiges Auftreten von Transparenz und Leitfähigkeit, Cd_2SnO_4 ,³⁶ Supraleitfähigkeit, $LiTi_2O_4$,³⁷ und Ferroelektrizität, $CoCr_2O_4$,³⁸ aufweisen. Eisen-Spinelle, MFe_2O_4 ($M^{2+} = Cd, Co, Fe, \text{etc.}$), werden aufgrund ihrer besonderen optischen Charakteristika bevorzugt als Fotokatalysatoren für den Abbau von anorganischen³⁹ und organischen^{40, 41} Verbindungen eingesetzt. Ebenfalls besitzen einige Chrom-Spinelle wie Cobaltchromit, $CoCr_2O_4$, herausragende Eigenschaften bei der oxidativen Katalyse von Umweltschadstoffen wie Stickoxide, NO_x , Kohlenmonoxid und Dieselruß.⁴²⁻⁴⁴ Darüber hinaus zählen sie zu den industriell genutzten anorganischen Farbpigmenten und zeichnen sich neben ihrer Hitzebeständigkeit ebenfalls durch ihre chemische Inertheit in aggressiven Medien wie Säuren und Laugen aus.^{45, 46} Zu den technisch genutzten ferrimagnetischen Spinell-Materialien zählen überwiegend Nickel-Aluminium-Ferrit-basierte Verbindungen wie beispielsweise $Ni_{0.86}^{2+}Cu_{0.1}^{2+}Mn_{0.02}^{2+}Co_{0.02}^{2+}Al_{0.3}^{3+}Fe_{1.7}^{3+}O_4^{2-}$.⁴⁷ Der Zusatz von geringen Mengen an Dotierstoffen ermöglicht es, gezielt elektrische und magnetische Materialeigenschaften zu verbessern.⁴⁸ Mischkristalle (*feste Lösungen*) aus Mangan-Zink-Ferrit ($Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$)⁴⁹ und Nickel-Zink-Ferrit ($Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$)⁵⁰ werden aufgrund ihrer verlustarmen Leistungsübertragung in der Hochfrequenztechnik eingesetzt.⁴⁸ Chrom-basierte Spinell-Verbindungen wie Zinkchromit, $ZnCr_2O_4$, zählen aufgrund ihrer erhöhten Leitfähigkeit in Gegenwart von chemisorbierten Wasser zu potenziellen Feuchtigkeitssensoren.^{51, 52} Im folgenden werden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von ausgewählten Spinellen thematisiert, welche in dieser Arbeit hergestellt wurden.

Die ternären Metalloxide Cobaltchromit, $CoCr_2O_4$,⁵³ Zinkchromit, $ZnCr_2O_4$,⁵⁴ und Cadmiumferrit, $CdFe_2O_4$,⁵⁵ gehören zum Spinell-Typ AB_2O_4 und kristallisieren in der kubischen Raumgruppe Nr. 227 ($Fd\bar{3}m-O_h^7$).^{56, 57} Im defektfreien Zustand besitzen sie eine normale Spinell-Struktur. Der Begriff Spinell leitet sich vom Namen des Minerals *spinel*, $MgAl_2O_4$, ab und ist der Namensgeber für diese Verbindungsklasse.^{58, 59} Die Elementarzelle der Spinelle enthält 8 Formeleinheiten AB_2O_4 und besteht aus Oktaeder- und Tetraederuntergitter in denen Sauerstoffionen, O^{2-} , in kubisch dichtester Packung vorliegen. Von insgesamt 32 Oktaeder- und 64 Tetraederplätzen besetzen im normalen Spinell-Gitter, nachfolgend definiert als $(A)_{Tetr.}[B_2]_{Okt.}O_4$, dreiwertige B-Kationen zur Hälfte die oktaedrischen Gitterplätze (Punktgruppe $\bar{3}m$) sowie zweiwertige A-Kationen zu einem Achtel die tetraedrischen Gitterplätze (Punktgruppe $\bar{4}3m$). Im inversen Spinell-Gitter, definiert als $(B)_{Tetr.}[AB]_{Okt.}O_4$, besetzen B-Kationen zu einem Achtel die tetraedrischen Gitterplätze sowie A- und B-Kationen zu einem Viertel die okta-

edrischen Gitterplätze. Für eine exakt kubisch-flächenzentrierte Packung beträgt der Sauerstoffparameter $u_{\text{ideal}}^{\bar{3}m} = \frac{1}{4} \text{ \AA}$, wenn man als Ursprung der Elementarzelle die oktaedrischen B-Plätze wählt.⁵⁷ Eine Abweichung vom Idealwert ($u_{\text{ideal}}^{\bar{3}m} \neq \frac{1}{4} \text{ \AA}$) führt zu einer trigonalen Verzerrung der oktaedrischen Sauerstoffkoordination. Im Falle von $u_{\text{ideal}}^{\bar{3}m} > \frac{1}{4} \text{ \AA}$ werden Sauerstoff-Ionen in $[111]$ -Richtung verschoben, so dass es zur Verkleinerung der Oktaeder- und zur Vergrößerung der Tetraederplätze kommt. Für $u_{\text{ideal}}^{\bar{3}m} < \frac{1}{4} \text{ \AA}$ tritt der entgegengesetzte Fall ein.⁶⁰ In Abbildung 4 werden die beschriebenen Szenarien für drei unterschiedliche Sauerstoffparameter veranschaulicht. An dieser Stelle sei angemerkt, dass in älterer Literatur oftmals die tetraedrischen A-Plätze als Ursprung der Elementarzelle gewählt wurden. In diesem Bezugssystem beträgt der Idealwert des Sauerstoffparameters $u_{\text{ideal}}^{\bar{4}3m} = \frac{3}{8} \text{ \AA}$.⁶¹ In Tabelle 1 werden nachfolgend kristallografische Parameter der vorgestellten Spinelle angegeben.

Tab. 1. Kristallografische Parameter⁵³⁻⁵⁵ von Chrom- und Ferrit-Spinellen.

Atom	Wyckoff-Position	Punktgruppe	x/a	y/b	z/c	Spinell	u (Å)	a (Å)
A	$8a$	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	CdFe ₂ O ₄	0.264	8.690
B	$16d$	$\bar{3}m$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	CoCr ₂ O ₄	0.261	8.334
O	$32e$	$3m$	u	u	u	ZnCr ₂ O ₄	0.266	8.329

Raumgruppe: $Fd\bar{3}m$, A = Cd, Co und Zn, B = Cr³⁺ und Fe³⁺

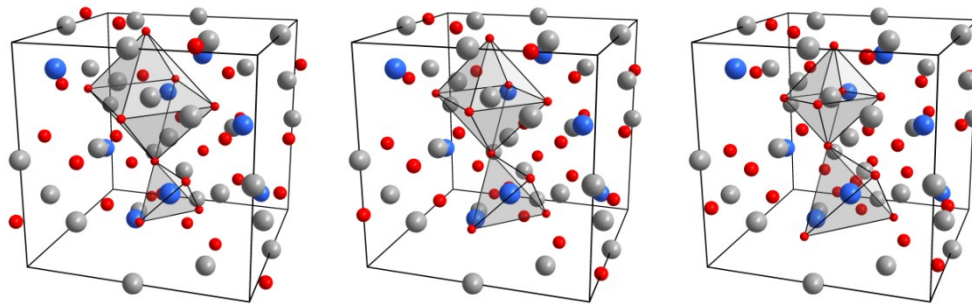


Abb. 4. Schematische Darstellung der Einheitszelle eines AB₂O₄ Spinells für $u = 0.225 \text{ \AA}$, 0.250 \AA und 0.275 \AA (gezeigt von links nach rechts). In diesem besetzen A-Kationen die tetraedrischen $8(a)$ Punktlagen (blaue Kugeln) und B-Kationen die oktaedrischen $16(d)$ Punktlagen (graue Kugeln). Die Sauerstoffionen befinden sich auf den $32(e)$ Punktlagen (rote Kugeln). Die verschiedenen Koordinationssphären sind durch zwei hellgraue Polyeder angedeutet. Zur besseren Veranschaulichung sind alle Ionen verkleinert (nicht raumfüllend) gezeichnet.

Neben der normalen und inversen Spinell-Struktur existieren auch Spinelle mit „gemischter“ und „partiell inverser“ Kationen-Verteilung. Das Verhältnis kann mithilfe der Formel $(A_{1-\lambda}B_{\lambda})_{\text{Tetr.}}[A_{\lambda}B_{2-\lambda}]_{\text{Okt.}}O_4$ quantitativ beschrieben werden, in der λ als Inversionsparameter ($0 \leq \lambda \leq 1$) den Grad der Ordnungs-/Unordnungs-Zustände beschreibt. Defektfreie normale/inverse Spinelle besitzen daher einen Inversionsparameter von $\lambda = 0$ bzw. $\lambda = 1$. Eine statistische Kationen-Verteilung, definiert als $(A_{\frac{1}{3}}B_{\frac{2}{3}})_{\text{Tetr.}}[A_{\frac{2}{3}}B_{\frac{1}{3}}]_{\text{Okt.}}O_4$, wird bei $\lambda = \frac{2}{3}$ realisiert. Ein Überblick der Kationenverteilung von verschiedenen Chrom- und Eisen-Spinellen wird in Tabelle 2 präsentiert.

Tab. 2. Kationen-Verteilung⁶²⁻⁶⁵ von diversen Chromit- und Ferrit-Spinellen.

Spinell-Verbindung	A-Kation	Spinell-Typ	λ
AF ₂ O ₄	Cd, Zn	normal	~0
AF ₂ O ₄	Co, Cr, Cu, Fe, Ni	invers	~1
AF ₂ O ₄	Mg	invers	0.8–1
AF ₂ O ₄	Mn	partiell invers	~0.2
ACr ₂ O ₄	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn	normal	~0

Für das Auftreten von unterschiedlichen Spinell-Strukturen sind verschiedene Faktoren verantwortlich. Im Wesentlichen bestimmen die Ladung, der Radius und die Kristallfeldstabilisierungsenergie der Kationen die Anordnung im Kristallgitter. Typischerweise besetzen Kationen mit der höheren Ladung und dem größeren Kationenradius bevorzugt die oktaedrischen Gitterplätze. Interessanterweise besitzen bestimmte zweiwertige Kationen wie Fe²⁺, Ni²⁺ und Co²⁺ eine große Präferenz für die oktaedrische Koordination und bilden inverse Eisen-Spinelle. Dieses Phänomen kann durch eine große Oktaederplatzstabilisierungsenergie (engl. *octahedral site preference energy*, OPSE) erklärt werden (siehe Tabelle 3). Diese ergibt sich aus der Differenz von oktaedrischer und tetraedrischer Kristallfeldstabilisierungsenergie (abgekürzt OKFSE bzw. TKFSE).⁶³ Da Cr³⁺ die größte OPSE aller Kationen überhaupt aufweist (–157.8 kJ/mol), treten Chrom-Spinelle im defektfreien Zustand nur mit normaler Kationenverteilung auf. Im Gegensatz dazu zeigen Kationen wie Ga³⁺, Cd²⁺ und Zn²⁺ eine starke Präferenz für die tetraedrische Koordination, obwohl sie keine Kristallfeldstabilisierungsenergie besitzen (*d*¹⁰-Elektronenkonfiguration).⁵⁸ Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die genannten Kationen eine Stabilisierung aufgrund der *d*³*s*- bzw. *sp*³-artigen⁶⁶ kovalenten Tetraederbindung erfahren.⁶⁷

Tab. 3. Kristallfeldstabilisierungsenergien und effektive Ionenradien von Übergangsmetalloxiden.

d^n (<i>hs</i>)	M^{n+}	OKFSE ^{48, 63} (kJ/mol)	$r_{(Okt.)}^{68}$ (Å)	TKFSE ^{48, 63} (kJ/mol)	$r_{(Tetr.)}^{68}$ (Å)	OPSE ⁶³ (kJ/mol)
$3d^3$	Cr^{3+}	-224.9 (t_{2g}^3)	0.615	-66.9 ($e^2t_2^1$)	-	-157.8
$3d^4$	Mn^{3+}	-135.6 ($t_{2g}^3e_2^1$)	0.645	-40.2 ($e^2t_2^2$)	-	-95.4
$3d^5$	Mn^{2+}	0 ($t_{2g}^3e_2^2$)	0.83	0 ($e^2t_2^3$)	0.66	0
	Fe^{3+}	0 ($t_{2g}^3e_2^2$)	0.645	0 ($e^2t_2^3$)	0.49	0
$3d^6$	Fe^{2+}	-49.8 ($t_{2g}^4e_2^2$)	0.78	-33.1 ($e^3t_2^3$)	0.63	-16.7
$3d^6$	Co^{3+}	-188.3 (t_{2g}^6) <i>ls</i>	0.545	-108.8 ($e^4t_2^2$)	0.45 ⁶⁰	-79.5
$3d^7$	Co^{2+}	-92.1 ($t_{2g}^6e_2^1$)	0.745	-61.9 ($e^4t_2^3$)	0.58	-31.0
$3d^8$	Ni^{2+}	-122.2 ($t_{2g}^6e_2^2$)	0.69	-36.0 ($e^4t_2^4$)	0.55	-86.2
$3d^9$	Cu^{2+}	-90.4 ($t_{2g}^6e_2^3$)	0.73	-26.8 ($e^4t_2^5$)	0.57	-63.7
$3d^{10}$	Zn^{2+}	0 ($t_{2g}^6e_2^4$)	0.74	0 ($e^4t_2^6$)	0.60	0
$4d^{10}$	Cd^{2+}	0 ($t_{2g}^6e_2^4$)	0.95	0 ($e^4t_2^6$)	0.78	0

d^n = Elektronenkonfiguration, *hs* = *high-spin*, *ls* = *low-spin*, M^{n+} = Metallkation, $r_{(Okt.)}$ und $r_{(Tetr.)}$ = Ionenradius für oktaedrische bzw. tetraedrische Koordination

Chrom- und Eisen-Spinelle werden hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften in zwei Gruppen unterteilt. Die Spinelle $CdFe_2O_4/CdCr_2O_4$ gehören beispielsweise zu den Paramagneten, während $CoFe_2O_4/CoCr_2O_4$ zu den Ferrimagneten zählen. Der Ferrimagnetismus ist die Folge eines unkompensierten Antiferromagnetismus und wird durch magnetische Kationen auf Oktaeder- und Tetraederplätze verursacht (besitzen antiparallele Spinmomente). Im Falle des $CdFe_2O_4/CdCr_2O_4$ Spinells befinden sich Fe^{3+} - bzw. Cr^{3+} -Ionen vollständig auf den Oktaederplätzen, so dass keine antiferromagnetische Kopplung (Superaustausch über O^{2-} -Ionen) stattfindet. Eine Antiparallelstellung (schwache negative Wechselwirkung) der magnetischen Spins auf den oktaedrischen Gitterplätzen

führt zu einem Gesamtmoment von Null (siehe Tabelle 4).⁶⁹ Im Gegensatz dazu existiert bei $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoCr}_2\text{O}_4$ sowohl eine (schwache) parallele Kopplung zwischen den oktaedrisch koordinierten magnetischen Kationen als auch eine anti-ferromagnetische Kopplung zwischen oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Kationen (siehe Abbildung 5).

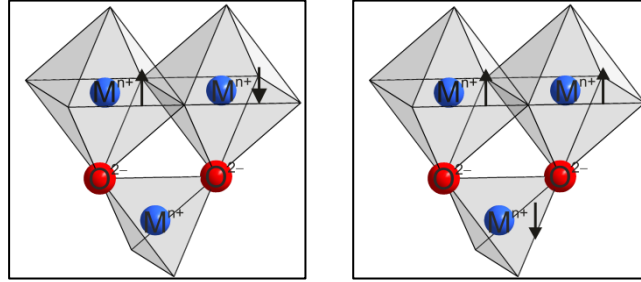


Abb. 5. Spinanordnung im Kationenuntergitter von (links) antiferromagnetischen und (rechts) ferrimagnetischen Spinellen.

Bei Kenntnis der Kationen-Anordnung kann die Sättigungsmagnetisierung, M_s (in Bohrsche Magnetonen; μ_B), aus der Differenz der Gesamtmomente berechnet werden.⁷⁰ In Tabelle 4 sind theoretisch und experimentell bestimmte Sättigungsmagnetisierungen exemplarisch für verschiedene Eisen-Spinelle aufgeführt. Aufgrund einer abweichenden Kationen-Anordnung im Magnesiumferrit, welcher im defektfreien Zustand eine Spinanordnung von $(\text{Mg}_{1-\lambda}\text{Fe}_\lambda\downarrow)_{\text{Tetr.}}[\text{Mg}_\lambda\text{Fe}_{2-\lambda}\uparrow]_{\text{Okt.}}\text{O}_4$ mit $\lambda = 1$ aufweisen sollte, resultiert eine nicht vollständig kompensierte antiferromagnetische Wechselwirkung. Aus diesem Grunde zählt MgFe_2O_4 ebenfalls zu den ferrimagnetischen Spinellen.

Tab. 4. Theoretische und experimentelle Werte der Sättigungsmagnetisierung von ausgewählten Eisen-Spinellen.⁷¹

Spinell	Ionenverteilung		Magnetisches Moment (μ_B)			
			pro Ion		pro „Molekül“	
	Tetraeder	Oktaeder	Tetraeder	Oktaeder	theor.	exp.
MnFe_2O_4	$\text{Fe}_{0.2}^{3+} + \text{Mn}_{0.8}^{2+}$	$\text{Fe}_{1.8}^{3+} + \text{Mn}_{0.2}^{2+}$	1 + 4	9 + 1	5	4.6
CuFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$	5	5 + 1	1	1.3
CoFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$	5	5 + 3	3	2.7
CdFe_2O_4	Cd^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	0	5 – 5	0	0
MgFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$	5	5 + 0	0	1.1

2.2 Seltenerd-Eisen-Granate

Die in diesem Kapitel beschriebenen synthetischen Eisen-Granat-Verbindungen des Formeltyps $\text{SE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ gehören zur Materialklasse der elektrisch nicht-leitenden Ferrite und zeichnen sich durch ihre spezifischen magnetischen und magnetoptischen Eigenschaften aus. Der Name Granat (engl. *garnet*) leitet sich vom lat. Wort *granum*⁷² ab und weist auf die kornartige Gestalt der Kristallform hin.⁷³ Im Jahre 1951 gelang es Yoder und Keith⁷⁴ den ersten synthetischen und zugleich nicht-silicatischen Granat, den Yttrium-Aluminium-Granat, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (engl. *yttrium aluminium garnet*, YAG), herzustellen. Als Wirtskristall zählt er heutzutage, dotiert mit dreiwertigem Neodym, Nd^{3+} , zu den bekanntesten und leistungsstärksten Festkörperlasern (Nd:YAG).^{75, 76} In den darauf folgenden Jahren gelang es Bertaut und Forrat⁷⁷ 1956 den ferrimagnetischen Yttrium-Eisen-Granat, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (engl. *yttrium iron garnet*, YIG), herzustellen. YIG kann als Prototyp der Eisen-Granate aufgefasst werden und besitzt einen stark ausgeprägten Faraday-Effekt^{78, 79}, welcher durch die partielle Ersetzung von Y^{3+} -Ionen gegen isovalente Bi^{3+} -Ionen noch gesteigert werden kann.^{80, 81} Dieser magnetoptische Effekt beschreibt die Wechselwirkung einer Lichtwelle beim Durchtritt eines Mediums im Magnetfeld.⁸² Die Schwingungsebene eines linear polarisierten Lichtstrahls wird beim Durchqueren eines solchen Mediums in Abhängigkeit von der Größe und Richtung der Magnetisierung um den Winkel θ_F gedreht. Dieses physikalische Phänomen kann mit der Gleichung $\theta_F = V \cdot l \cdot H$ beschrieben werden, in der V die wellenabhängige Verdet-Konstante sowie l die Ausbreitungslänge und H die magnetischen Feldstärke darstellt.^{83, 84} Darüber hinaus besitzt YIG weitere herausragende Materialeigenschaften wie z. B. einen hohen Gütefaktor im Mikrowellenfrequenzbereich und einen niedrigen dielektrischen Verlustfaktor.⁸⁵⁻⁸⁷ Infolgedessen gehört YIG zu den am besten geeigneten weichmagnetischen Ferriten und wird insbesondere in der Mikrowellentechnik als Bauelement für Resonanz-Isolatoren, Phasenschiebern, Oszillatoren und Zirkulatoren eingesetzt.^{86, 88, 89} Qualitativ hochwertige Eisen-Granat-Einkristalle können durch verschiedene Züchtungsverfahren⁹⁰ wie dem Czochralski-⁹¹, Flußmittel-⁹², Verneuil-⁹³ und dem Zonenzieh-Verfahren⁹⁴ hergestellt werden. Grobkörnige polykristalline Seltenerd-Eisen-Granate werden klassisch über die Festkörpersynthese aus den Metalloxiden hergestellt.⁹⁵ Diese Festkörperreaktion findet bei Sintertemperaturen weit über 1000 °C statt und liefert naturgemäß Partikel mit Korngrößen im μm -Bereich. Die Sinterungstemperatur und Reaktionszeit kann durch den Einsatz von Mikrowellenöfen stark reduziert werden,⁹⁶ ebenso durch den Ersatz der Metalloxide gegen Metallsalze oder molekulare Vorläuferverbindungen.^{95, 97} Für die Herstellung nanokristalliner Eisen-Granat-Materialien in phasenreiner Form mit Korngrößen kleiner 100 nm haben sich die Hydrothermal-Synthese^{98, 99}, die mechanochemische Synthese¹⁰⁰, die Pechini-Methode¹⁰¹⁻¹⁰³, sowie die Hochtemperatur-Zersetzungs-Methode von Citrat-Nitrat-Gelen^{104, 105} und mehrkernigen Koordinationsverbindungen¹⁰⁶ bewährt. Eine weitere oft angewandte Methode für die Herstellung von nanokristallinen Oxid-Materialien ist die Glykothermal-Synthese. Diese ist aber nicht

für die Synthese der Eisen-Granate geeignet und führt ausschließlich zu Phasengemischen aus den entsprechenden Eisen-Granaten und Seltenerd-Orthoferriten.^{107, 108}

Die ferrimagnetischen Seltenerd-Eisen-Granate kristallisieren im kubisch-raumzentrierten Bravais-Gitter und gehören der zentrosymmetrischen Raumgruppe Nr. 230 ($Ia\bar{3}d-O_h^{10}$) an.¹⁰⁹⁻¹¹² Die Aufklärung der komplexen Granat-Kristallstruktur gelang erstmalig Menzer in den 1920er Jahren für verschiedene natürlich vorkommende Neso-Silicate (Inselsilicate) des Formeltyps $X_3Y_2[SiO_4]_3$, wobei X für die zweiwertigen Kationen: Ca, Mn, Mg, Fe, und Y für die dreiwertigen Kationen: Al, Cr, Fe, steht.¹¹³⁻¹¹⁵ Aufgrund ihrer beeindruckenden Farbenvielfalt sind solche silicatischen Granate⁷³ wie z. B. die Mineralien *Calderit*; $Mn_3Fe_2[SiO_4]_3$ (dunkelgelb), *Almandin*; $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$ (rubinrot), *Uwarowit*; $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$ (smaragdgrün) begehrte Schmucksteine und zeichnen sich darüber hinaus durch ihre enorme Härte (~ 7 auf der Mohs-Skala)¹¹⁶ aus. Die Pionierarbeiten von Menzer¹¹³⁻¹¹⁵ zur Strukturbestimmung der silicatischen Granate wie z. B. *Grossular*, $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$, legten den Grundstein, die „Flexibilität“ der Kationenkombination in der Granat-Struktur zu erforschen.¹¹⁷ Dabei hat sich herausgestellt, dass zweiwertige X-Kationen und vierwertige Z-Kationen entsprechend der Struktureinheit $X_3Y_2[ZO_4]_3$ vollständig durch dreiwertige Kationen unter Wahrung der Ladungsneutralität ersetzt werden können. Typischerweise liegt der Kationenradius für X in der Größenordnung zwischen 0.8–1.1 Å sowie für Y und Z zwischen 0.6–0.8 Å.¹¹⁷ Grundsätzlich besteht die Einheitszelle der Granate aus 8 Formeleinheiten $X_3Y_2[ZO_4]_3$ (≈ 160 Atome) und zeichnet sich durch drei unterschiedliche Kationenuntergitter aus. In diesem besetzen die dreiwertigen Seltenerd-Ionen, SE^{3+} , die dodekaedrischen 24(c) Punktlagen und sind jeweils von acht benachbarten Sauerstoffionen, O^{2-} , koordiniert. Die dreiwertigen Eisenionen, Fe^{3+} , besetzen im Verhältnis 2:3 die oktaedrischen 16(a) bzw. die tetraedrischen 24(d) Punktlagen und sind jeweils von sechs bzw. vier benachbarten Sauerstoffionen koordiniert. Die Sauerstoffionen stellen ein kubisch-flächenzentriertes Gitter dar und besetzen die 96(h) Punktlagen. In anschaulicher Weise kann die Eisen-Granat-Struktur als Netzwerk aus alternierenden $[FeO_4]$ -Tetraedern und $[FeO_6]$ -Oktaedern beschrieben werden, die über gemeinsame Ecken zu einer dreidimensionalen Struktur (siehe Abbildung 6) verknüpft sind. Innerhalb der Struktur befinden sich die verhältnismäßig größeren SE^{3+} -Ionen in „Hohlräumen“, die als verzerrte Würfel aufgefasst werden können. Die kristallografischen Daten von ausgewählten Eisen-Granat-Verbindungen, welche in dieser Arbeit untersucht wurden, sind in den Tabellen 5–7 aufgelistet.

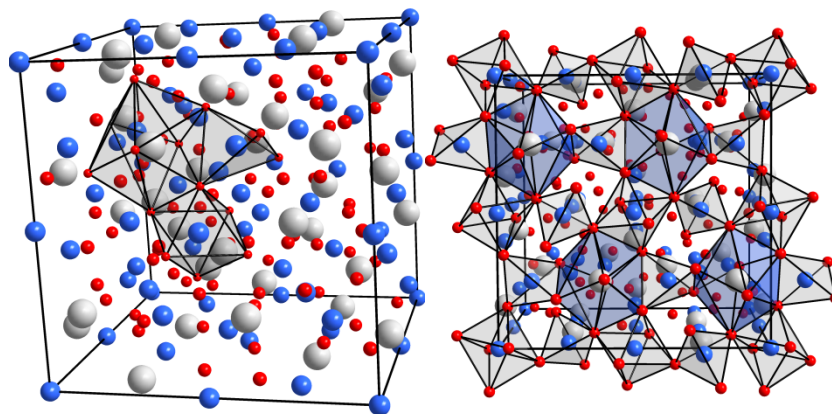


Abb. 6. (Links) Schematische Darstellung der Einheitszelle eines Eisen-Granats. In dieser besetzen die Fe^{3+} -Ionen die tetraedrischen 24(*d*) sowie die oktaedrischen 16(*a*) Punktlagen (blaue Kugeln). Die SE^{3+} -Ionen besetzen die dodekaedrischen 24(*c*) Punktlagen (graue Kugeln), während die O^{2-} -Ionen die 96(*h*) Punktlagen besetzen. Die verschiedenen Koordinationssphären sind durch drei hellgraue Polyeder angedeutet. (Rechts) Ausschnitt aus der Eisen-Granat-Struktur mit hervorgehobenen hellgrauen $[\text{FeO}_4]$ - und $[\text{FeO}_6]$ -Koordinationspolyedern, die über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind. Die SE^{3+} -Ionen befinden sich in „Hohlräumen“ dargestellt als dreieckige Dodekaeder (verzernte Würfel) in blau. Zur besseren Illustration sind alle Ionen verkleinert dargestellt.

Tab. 5. Gitterparameter ausgewählter Eisen-Granate.

Einheitszelle $\text{SE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$			
SE	Gitterkonstante (Å)	Volumen (Å ³)	Ionenradius (Å) ^{68, 118}
Gd ^{110, 119}	$a = b = c = 12.440$	1925.13	1.053
Tb ^{111, 120}	$a = b = c = 12.436$	1921.88	1.040
Dy ^{112, 121}	$a = b = c = 12.405$	1908.93	1.027
Y ^{109, 122}	$a = b = c = 12.376$	1895.57	1.019

Tab. 6. Atomkoordinaten ausgewählter Eisen-Granate.

Atom	Wyckoff-Position	Punktgruppe	x/a	y/b	z/c	Polyedertyp
O(1)	96(<i>h</i>)	1	-	-	-	nicht kollinear
SE(1)	24(<i>c</i>)	222	1/8	0	1/4	Dodekaeder
Fe(1)	16(<i>a</i>)	$\bar{3}$	0	0	0	Oktaeder
Fe(2)	24(<i>d</i>)	$\bar{4}$	3/8	0	1/4	Tetraeder

SE = Gd, Tb, Dy, Y

Tab. 7. Sauerstoff-Koordinaten ausgewählter Eisen-Granate.

Eisen-Granate	Sauerstoff-Koordinaten		
SE ₃ Fe ₅ O ₁₂	x/a	y/b	z/c
Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂ ^{110, 119}	-0.0269	0.0550	0.1478
Tb ₃ Fe ₅ O ₁₂ ^{111, 120}	-0.0275	0.0556	0.1505
Dy ₃ Fe ₅ O ₁₂ ^{112, 121}	-0.0272	0.0570	0.1511
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ ^{109, 122}	-0.0271	0.0567	0.1504

Der Ursprung des ferrimagnetischen Verhaltens der Eisen-Granate ist in den drei verschiedenen Kationenuntergitter begründet. Die magnetischen Momente der Fe³⁺-Ionen besitzen auf den Oktaeder- und Tetraederplätzen eine antiparallele Anordnung zueinander (siehe Abbildung 7). Aufgrund der Superaustauschwechselwirkung¹²³ findet eine indirekte antiferromagnetische Kopplung über das dazwischenliegende Sauerstoffion statt. Zusätzlich existiert eine weitere Wechselwirkung zwischen magnetischen SE³⁺-Ionen auf den Dodekaederplätzen und den Fe³⁺-Ionen auf den Tetraederplätzen. Die Stärke der Austauschwechselwirkung zwischen zwei benachbarten magnetischen Kationen, die über ein nicht-magnetisches Anion wie O²⁻ wechselwirken, hängt maßgeblich von der Bindungslänge und dem Bindungswinkel, φ , ab.¹²⁴

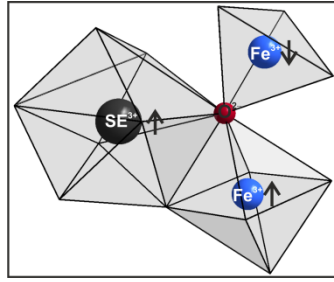


Abb. 7. Kationenuntergitter im Eisen-Granat mit Spinanordnung.

Prinzipiell ist die Wechselwirkung am stärksten für eine lineare 180°-Anordnung und am schwächsten für eine orthogonale 90°-Anordnung. Des Weiteren nimmt die Stärke der Wechselwirkung mit abnehmender Bindungslänge zu. Für YIG beträgt der Bindungswinkel für die $\text{Fe}_{\text{Tetr.}}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_{\text{Okt.}}^{3+}$ Anordnung $\varphi = 126.6^\circ$ ¹⁰⁹ und führt zu einer relativ starken antiferromagnetischen Wechselwirkung. Ersetzt man das nicht-magnetische Y^{3+} -Ion, $[\text{Kr}] 4d^0 5s^0$ Elektronenkonfiguration, gegen ein magnetisches SE^{3+} -Ion, so tritt ebenfalls eine relativ starke antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen dem $\text{Fe}_{\text{Tetr.}}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{SE}_{\text{Dod.}}^{3+}$ auf, da der Bindungswinkel $\varphi = 122.2^\circ$ beträgt.¹⁰⁹ Der Bindungswinkel zwischen $\text{Fe}_{\text{Okt.}}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{SE}_{\text{Dod.}}^{3+}$ beträgt nur $\varphi = 104.2^\circ$, daher findet nur eine schwache parallele Kopplung statt.¹⁰⁹ Die resultierende Sättigungsmagnetisierung, M_S (in Bohrsche Magnetonen μ_B pro Formeleinheit $\text{SE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), kann entsprechend der Néel-Theorie¹²⁵ über die Gleichung 1

$$M_S(\mu_B) = \left| 3M_{\text{SE}^{3+}}(2S) - \left[3M_{\text{Fe}_{\text{Tetr.}}^{3+}}(2S) - 2M_{\text{Fe}_{\text{Okt.}}^{3+}}(2S) \right] \right| \quad (\text{Gl.1})$$

berechnet werden, wobei S für die Gesamtspinquantenzahl steht ($S = n/2$, n = Anzahl ungepaarter Elektronen). Für YIG beträgt die theoretisch maximal erreichbare Sättigungsmagnetisierung $M_S = |0 \mu_B - (15 \mu_B - 10 \mu_B)| = 5 \mu_B$ und konnte in experimentellen Untersuchungen bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt bestätigt werden.^{126, 127} Bei Raumtemperatur besitzt YIG eine spontane Magnetisierung von etwa $3 \mu_B$.¹²⁸ Die Superaustauschwechselwirkung in den magnetischen Eisenuntergittern macht YIG ($\text{Y}_3(\text{Fe}_2\uparrow)_{\text{Okt.}}(\text{Fe}_3\downarrow)_{\text{Tetr.}}\text{O}_{12}$) zu einem idealen „Néel-Ferrimagneten“. Die Sättigungsmagnetisierung im YIG kann durch die partielle Ersetzung von Fe^{3+} -Ionen gegen dreiwertige nicht-magnetische Kationen wie Scandium, Sc^{3+} , und Indium, In^{3+} , erhöht werden, da diese bevorzugt die Oktaederplätze im Granat-Gitter besetzen.^{129, 130} Der Austausch von nicht-magnetischen Y^{3+} -Ionen gegen magnetische SE^{3+} -Ionen, wie z. B. Gd, Tb oder Dy, führt zum Auftreten einer Kompensationstemperatur, T_{Komp} , bei der die Nettomagnetisierung Null beträgt (siehe Abbildung 8). Bei Erreichen dieser kritischen Temperatur kompensieren sich die magnetisch gekoppelten Seltenerd-Untergitter und die Eisen-Untergitter vollständig. Oberhalb der Kompensationstemperatur steigt die spontane Magnetisierung wieder an. Am Curie-Punkt, $T_C \approx 560 \text{ K}$, verlieren die Seltenerd-Eisen-Granate ihre ferrimagnetische Ordnung und zeigen paramagnetisches Verhalten.

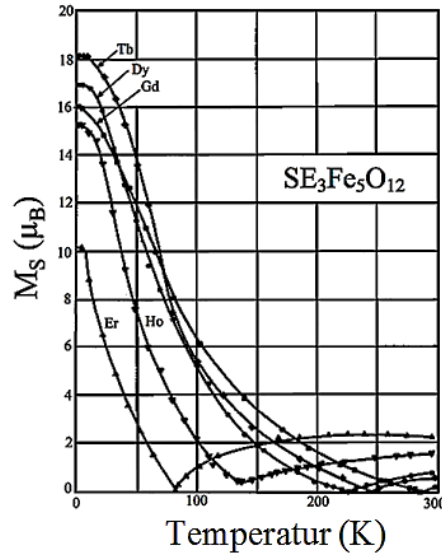


Abb. 8. Spontane Magnetisierung, M_S (in μ_B pro Formeleinheit), als Funktion der Temperatur für ausgewählte $SE_3Fe_5O_{12}$ (SE = Gd–Er).¹³¹

Das magnetische Moment der Seltenerd-Ionen im Eisen-Granat ist generell am absoluten Nullpunkt am größten und fällt bei steigender Temperatur (siehe Tabelle 8). Das effektive magnetische Moment, μ_{eff} , der SE^{3+} -Ionen kann über die Gleichung 2 berechnet werden.¹³²

$$\mu_{\text{eff}}(\mu_B) = g \cdot [J(J+1)]^{1/2} \quad (\text{Gl. 2})$$

In dieser Gleichung stellt g den Landé-Faktor und J die Gesamtdrehimpulsquantenzahl dar. Im Gegensatz zu den d -Elektronen der Übergangsmetallionen sind die f -Elektronen der Lanthanoid-Ionen nahezu unbeeinflusst von ihrer chemischen Umgebung, so dass die Energieniveaus annähernd dieselben wie der freien Ionen sind, was auf die Abschirmung der darüber liegenden $5s^25p^6$ Orbitale zurückzuführen ist.

Tab. 8. Magnetisches Moment ausgewählter Seltenerd-Ionen im Eisen-Granat.

SE^{3+}	J	g	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$ nach Gl.2	$\mu_{\text{exp}}(\mu_B)^{133}$ 0 K	$\mu_{\text{exp}}(\mu_B)^{133}$ 300 K
Gd ³⁺	7/2	2	7.94	7.0	0.27
Tb ³⁺	6	3/2	9.72	7.73	1.08
Dy ³⁺	15/2	4/3	10.65	7.30	0.96
Y ³⁺	0	-	0	0	0

Unter Berücksichtigung der *Russell-Saunders-Kopplung* (*LS-Kopplung*) kann die Sättigungsmagnetisierung der Seltenerd-Eisen-Granate alternativ auch nach Gleichung 3 berechnet werden, in der L die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl und S die Gesamtspinquantenzahl darstellen.¹³¹

$$M_S(\mu_B) = |3M_{SE^{3+}}(L + 2S) - 5| \quad (\text{Gl.3})$$

Die experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Sättigungsmagnetisierungen ausgewählter Seltenerd-Eisen-Granate, $SE_3Fe_5O_{12}$ ($SE = \text{Gd-Dy, Y}$), werden in Tabelle 9 dargestellt.

Tab. 9. Theoretische und experimentelle Werte der Sättigungsmagnetisierung von ausgewählten Seltenerd-Eisen-Granate.^{126, 127, 131, 134, 135}

SEIG	ungepaarte Elektronen	L	$2S$	$M_S(\text{theor.})$ nach Gl.1 (μ_B)	$M_S(\text{theor.})$ nach Gl.3 (μ_B)	$M_S(\text{exp.})$ 0 K (μ_B)	T_C (K)	T_{Komp} (K)
GdIG	7 ($4f^7$)	0	7	16	16	16.00	564	286
TbIG	6 ($4f^8$)	3	6	13	22	18.20	568	246
DyIG	5 ($4f^9$)	5	5	10	25	16.90	563	226
YIG	0 ($3d^{10}$)	0	0	5	5	5.01	559	-

2.3 Seltenerd-Orthoferrite

Seltenerd-Sesquioxide, SE_2O_3 , bilden mit Eisenoxiden, Fe_2O_3 , mehrere Klassen von Verbindungen. Neben der thermodynamisch bevorzugten Granatstruktur existieren auch Seltenerd-Orthoferrite, SEFeO_3 ($\text{SE} = \text{La-Lu, Y}$), die in einer verzerrten Perowskit-Struktur (CaTiO_3 -Typ) kristallisieren.¹³⁶ Sie gehören der orthorhombischen Raumgruppe Nr. 62 ($Pnma-D_{2h}^{16}$) an und zählen, ebenso wie Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,¹³⁷ und Eisenborat, FeBO_3 ,¹³⁸ zur Gruppe der verkanteten Antiferromagnete. Aufgrund einer geringen Abweichung der antiparallelen Spin-Anordnung (nicht kollineare Spins) im Eisenuntergitter resultiert eine antisymmetrische Dzyaloshinskii-Moriya-Superaustauschwechselwirkung^{139, 140}, die eine schwache Magnetisierung oberhalb der Morin Temperatur, T_M , induziert.¹⁴¹ Ebenfalls tritt eine Spinumordnung unterhalb der Néel-Temperatur, T_N , auf.¹⁴² Erst kürzlich konnte für GdFeO_3 ¹⁴³ und LaFeO_3 ¹⁴⁴ gezeigt werden, dass in diesen Materialien zugleich ferroelektrische als auch ferrimagnetische Ordnungen koexistieren. Sie gehören deshalb zur Materialklasse der Multiferroika¹⁴⁵ (engl. *multiferroics*). Die Elementarzelle der Seltenerd-Orthoferrite (siehe Abbildung 9) besteht aus vier verzerrten Perowskiteinheiten SEFeO_3 , in denen Fe^{3+} -Ionen oktaedrisch von sechs O^{2-} -Ionen sowie SE^{3+} -Ionen von zwölf O^{2-} -Ionen in Form eines Kuboktaeders umgeben sind. Die O^{2-} -Ionen bilden gemeinsam mit den SE^{3+} -Ionen eine kubisch dichteste Packung.

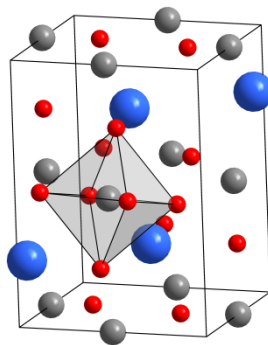


Abb. 9. Schematische Darstellung der Elementarzelle eines orthorhombischen Seltenerd-Orthoferrits. In diesem besetzen die Fe^{3+} -Ionen die 4(b) Punktlagen (graue Kugeln), SE^{3+} -Ionen die 4(c) Punktlagen (blaue Kugeln) sowie O^{2-} -Ionen die 4(c) und 8(d) Punktlagen (rote Kugeln). In hellgrau wird exemplarisch ein „verkippter“ $[\text{FeO}_6]$ -Koordinationspolyeder hervorgehoben. Zur besseren Veranschaulichung sind alle Ionen verkleinert dargestellt.

Yamaguchi *et al.*¹⁴⁶ konnte Anfang der 1990er Jahre erstmalig zeigen, dass Yttriumorthoferrit auch in der hexagonalen Raumgruppe 194 ($P6_3/mmc-D_{6h}^4$) kristallisiert. Durch Kalzinierung einer molekularen Vorläuferverbindung (ausgehend von $\text{YFe}(\text{O}^i\text{Pr})_6 \cdot 2(\text{Pr}^i\text{OH})$) bildet sich bei 750–790 °C zunächst hexagonales Yttriumorthoferrit, $h\text{-YFeO}_3$, welches sich bei Temperaturen um 900 °C

in die orthorhombische Struktur, o -YFeO₃, umwandelt. In den darauffolgenden Jahren gelang es mittels Hochtemperatur-Zersetzungs-Synthese^{147, 148} ebenfalls h -YFeO₃ herzustellen. In Analogie zur Tieftemperaturphase von Yttrium-Aluminium-Oxid, YAlO₃,¹⁴⁹ und der Hochtemperaturphase von Yttrium-Mangan-Oxid, YMnO₃,¹⁵⁰ kristallisieren alle gemeinsam in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3/mmc$. Darüber hinaus gelang es mithilfe der metallorganischen Gasphasenepitaxie¹⁵¹⁻¹⁵⁴, dem Solvothermalverfahren^{155, 156} und der Spraypyrolyse¹⁵⁷, noch weitere metastabile hexagonale SEFeO₃ (SE = Eu–Lu) zu synthetisieren. Diese kristallisieren allerdings in der Raumgruppe 185 ($P6_3cm-C_{6v}^3$) und sind isostrukturell zu den hexagonalen Seltenerd-Orthomanganiten wie z. B. h -LuMnO₃.¹⁵⁸

Die Elementarzelle von h -YFeO₃ besteht aus zwei Formeleinheiten YFeO₃ (siehe Abbildung 10), in denen Fe³⁺-Ionen trigonal-bipyramidal von fünf O²⁻-Ionen und Y³⁺-Ionen quadratisch prismatisch („würfelförmig“) von acht O²⁻-Ionen umgeben sind. Die O²⁻-Ionen bilden dicht gepackte Schichten.

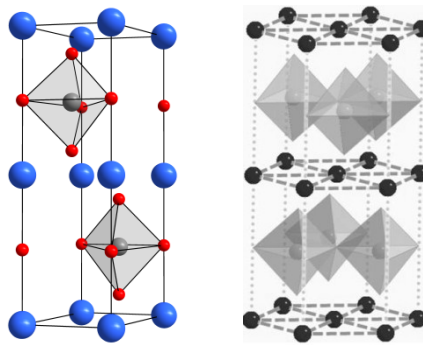


Abb. 10. (Links) Schematische Darstellung der Einheitszelle von h -YFeO₃. In dieser besetzen die Fe³⁺-Ionen die 2(c) Punktlagen (graue Kugeln) und Y³⁺-Ionen die 2(a) Punktlagen (blaue Kugeln), während die O²⁻-Ionen die 2(b) und 4(f) Punktlagen (roten Kugeln) besetzen. In hellgrau werden zwei [FeO₅]-Koordinationspolyeder hervorgehoben. (Rechts) Schematische Darstellung der Kristallstruktur nach Tohei *et al.*¹⁵⁹, in denen Y³⁺-Ionen als schwarze Kugeln und Fe³⁺-Ionen als trigonale Bipyramiden gezeigt werden. Zur besseren Übersicht sind alle Ionen verkleinert abgebildet.

Die Elementarzelle der hexagonalen Seltenerd-Orthoferrite mit Raumgruppe 185 (siehe Abbildung 11) besteht aus sechs Formeleinheiten SEFeO₃, in denen Fe³⁺-Ionen trigonal-bipyramidal von fünf O²⁻-Ionen sowie SE³⁺-Ionen verzerrt dodekaedrisch von acht O²⁻-Ionen (sechs äquatoriale O²⁻-Ionen von zwei ungleichen Punktlagen und zwei ungleiche apikale O²⁻-Ionen) umgeben sind. Daher spricht man in diesem Zusammenhang auch von einer polaren c -Achse. Dies erklärt auch, weshalb solche Seltenerd-Orthoferrite wie z. B. YbFeO₃^{153, 154} und LuFeO₃¹⁵¹ ferroelektrische Eigenschaften¹⁶⁰ (spontane elektrische Polarisation) aufweisen. Darüber hinaus ist bekannt, dass h -YFeO₃ zur Gruppe der Antiferro-

magnete ($T_N \approx 20$ K)¹⁶¹ gehört, während die h -SEFeO₃ (SE = Tb–Lu, außer Tm)^{152, 153} unterhalb von 120–140 K ferrimagnetisch sind.

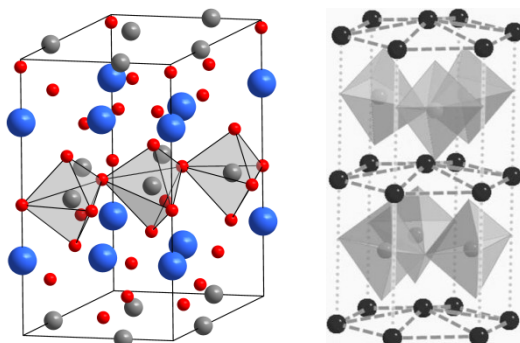


Abb. 11. (Links) Schematische Darstellung der Einheitszelle von h -SEFeO₃ mit Raumgruppe 185. In dieser besetzen die Fe³⁺-Ionen die 6(*c*) Punktlagen (graue Kugeln) sowie SE³⁺-Ionen die 2(*a*) und 4(*b*) Punktlagen (blaue Kugeln), während die O²⁻-Ionen die 2(*a*), 4(*b*) und 6(*c*) Punktlagen (roten Kugeln) besetzen. In hellgrau werden drei [FeO₅]-Koordinationspolyeder hervorgehoben. (Rechts) Schematische Darstellung der Kristallstruktur nach Tohei *et al.*¹⁵⁹, in denen SE³⁺-Ionen als schwarze Kugeln und Fe³⁺-Ionen als trigonale Bipyramiden gezeigt werden. Zur besseren Verdeutlichung sind alle Ionen verkleinert gezeichnet.

In den Tabellen 10–12 werden nachfolgend kristallografische Parameter der illustrierten Seltenerd-Orthoferrite angegeben.

Tab. 10. Kristallografische Parameter von o -GdFeO₃.¹⁶²

Atom	Wyckoff-Position	Punktgruppe	x/a	y/b	z/c
Gd	4 <i>c</i>	<i>m</i>	−0.018	0.06	¼
Fe	4 <i>b</i>	$\bar{1}$	½	0	0
O(1)	4 <i>c</i>	<i>m</i>	0.05	0.47	¼
O(2)	8 <i>d</i>	1	−0.29	0.275	0.05
Raumgruppe: <i>Pnma</i> , $a = 5.346$ Å; $b = 5.616$ Å, $c = 7.668$ Å					

Tab. 11. Kristallografische Parameter von $h\text{-YFeO}_3$.¹⁴⁸

Atom	Wyckoff-Position	Punktgruppe	x/a	y/b	z/c
Y	$2a$	$\bar{3}m$	0	0	0
Fe	$2c$	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$
O(1)	$2b$	$\bar{6}m2$	0	0	$\frac{1}{4}$
O(2)	$4f$	$3m$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.0835

Raumgruppe: $P6_3/mmc$, $a = b = 3.5099 \text{ \AA}$; $c = 11.7590 \text{ \AA}$

Tab. 12. Kristallografische Parameter von $h\text{-LuFeO}_3$.¹⁶³

Atom	Wyckoff-Position	Punktgruppe	x/a	y/b	z/c
Lu(1)	$2a$	$3m$	0	0	0.2707
Lu(2)	$4b$	3	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.2332
Fe	$6c$	m	$\frac{1}{3}$	0	0
O(1)	$6c$	m	0.3030	0	0.1542
O(2)	$6c$	m	0.6490	0	0.3320
O(3)	$2a$	$3m$	0	0	0.4720
O(4)	$4b$	3	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.0170

Raumgruppe: $P6_3cm$, $a = b = 5.9652 \text{ \AA}$, $c = 11.7022 \text{ \AA}$

2.4 Herstellung mesoporöser Dünnsfilme

Zur Herstellung von kristallinen Metalloxid-Dünnsfilmen mit mesoporöser Morphologie wurde ein modifiziertes Tauchbeschichtungsverfahren (engl. *dip coating process*) angewandt. In diesem wird als Porogen ein Hydroxyl-terminiertes Poly(ethylen-co-butylen)-Poly(ethylenoxid)³⁰ Diblockcopolymer (siehe Abbildung 12) eingesetzt, welches in der Lage ist, lyotrope flüssig-kristalline Mesophasen^{164, 165} zu bilden. Das amphiphile Polymer besteht aus einem hydrophoben Block, der Poly(ethylen-co-butylen)-Einheit, bekannt als *KRATON-liquid*TM, und einem hydrophilen Block, der Poly(ethylenoxid)-Einheit. Zur Vereinfachung wird das Polymer als KLE, aus dem Englischen *kraton-liquid-block-poly(ethylene oxide)*, abgekürzt. KLE zeichnet sich als Strukturdirigent durch seine geringe Polydispersität (enge Molekulargewichtsverteilung) und hohe Robustheit der lyotropen Mesophase aus. Darüber hinaus bildet es über einen weiten Konzentrationsbereich dicht gepackte sphärische Mizellen, die sich in einem kubisch flächenzentrierten (engl. *face centered cubic*) und kubisch innen-zentrierten (engl. *body centered cubic*) Gittertyp anordnen können.^{30, 166}

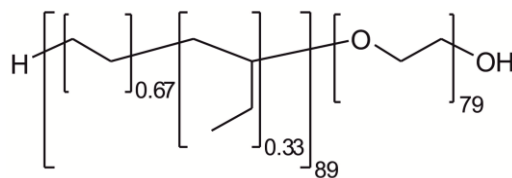


Abb. 12. Strukturformel von KLE.

Im eingangs erwähnten Tauchverfahren (siehe Abbildung 13) werden Glas- und Siliciumsubstrate mit einer niedrig-viskosen Lösung, bestehend aus Ethanol, 2-Methoxyethanol und den entsprechenden Metalloxid-Präkursoren (hydratisierte Metallnitrate), beschichtet.

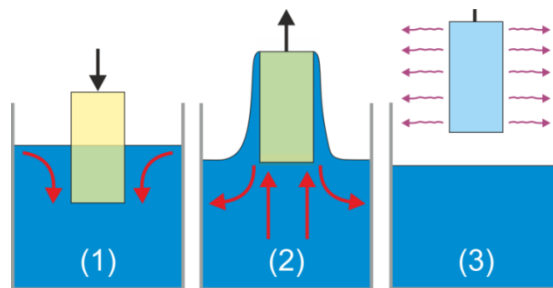


Abb. 13. Schematische Darstellung zum prinzipiellen Ablauf des Tauchverfahrens.¹⁶⁷ (1) Tauchen des Substrates in eine isotrope, leicht verdampfbare Lösung. (2) Herausziehen des Substrates. (3) Abdunstphase.

Während der Trocknungsphase induziert die Verdampfung des Solvenz unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration eine „Selbstorganisation“ (engl. *self-assembly*) des Strukturdirigenten. Dabei werden langreichweitige, geordnete Nanodomänen von Kugelmizellen auf dem benetzten Substrat gebildet (siehe Abbildung 14). Nach dem verdampfungsinduzierten Selbstaggregationsprozess²⁸ werden die Dünnsfilme zur kovalenten Anbindung an das Substrat und zur Verfestigung der mesostrukturierten Hybrid-Phase thermisch behandelt. An diesem Punkt, falls vorher noch nicht geschehen, leitet die Temperaturbehandlung zwischen 135–300 °C einen hydrolytischen Sol-Gel-Prozess ein ($M-OH + M-OH \rightarrow M-O-M + H_2O$), der zur Bildung eines Gels führt.¹⁶⁸ An dieser Stelle sei kurz darauf hingewiesen, dass viele Faktoren wie Benetzbarkeit des Substrates, Luftfeuchtigkeit, Verdampfungsrate des Solvenz und Ziehgeschwindigkeit, einen Einfluss auf die Ausbildung einer geordneten Mesophase besitzen und berücksichtigt werden müssen. Bei Temperaturen zwischen 350–450 °C¹⁶⁹ wird KLE vollständig abgebaut und ein negativer Abdruck der Mesophase erhalten.

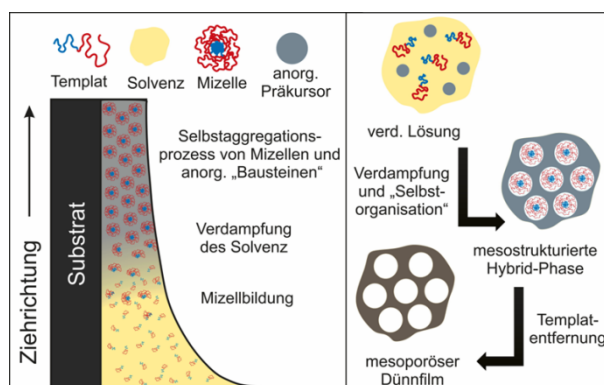


Abb. 14. Illustration des Templatverfahrens nach der EISA-Methode.²⁸

Das Porennetzwerk wird anschließend durch eine kontrollierte Wärmebehandlung in ein kristallines Oxid überführt. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass für eine kontrollierte, thermisch induzierte Kristallisation die kritische Keimgröße und Porenwanddicke ausschlaggebend sind. Im Idealfall ist die anfängliche Korngröße kleiner als die Porenwanddicke. In diesem Zustand ist es möglich, die Korngröße unter Erhalt der mesoporösen Architektur zu vergrößern, ohne dass Porenwände durch zu große Kristallite stark deformiert bzw. zerstört werden. In einschlägiger Literatur ist umfassend dokumentiert, dass Polymer-templatierte Dünnsfilm-Materialien mit KLE¹⁷⁰⁻¹⁷² als Strukturdirigent eine besonders große Porenwanddicke von ~15 nm erzeugen und sich daher besonders gut zur Templatierung eignen. Polymere aus der PluronicTM-Familie wie P123 und F127 sind ebenfalls hervorragende Strukturdirigenten, bilden aber nur 4–7 nm dicke Porenwände und zersetzen sich bereits zwischen 250–300 °C vollständig.¹⁷³⁻¹⁷⁶ Im Gegensatz dazu weist KLE aufgrund des robusten hydrophoben Mizellkerns eine hohe thermische Stabilität auf, so dass anorganisch-organische Hybrid-Phasen zwischen 250–300 °C ohne Verlust der Nanoarchitektur vollständig dehydratisiert werden können.¹⁶⁶

3. VERWENDETE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

In diesem Kapitel werden die verwendeten Geräte vorgestellt, die zur Charakterisierung der Dünnschicht-Materialien eingesetzt wurden. Das Ziel der Untersuchungen bestand primär in der Aufklärung der atomaren Zusammensetzung und Veranschaulichung der mesoporösen Morphologie.

3.1 Absorptionsspektroskopie

Für die optischen Messungen wurde ein Perkin Elmer Lambda 900 UV-Vis-NIR-Spektrophotometer und UVIKON XS UV-Vis-Spektrophotometer verwendet. Als Referenz für Transmissionsmessungen dienten unbehandelte Quarz-Substrate. Für Reflexionsmessungen wurde ein Aluminiumspiegel eingesetzt. Zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten, α , wurde die Gleichung $T = (1-R) \exp[-\alpha \cdot d]$ verwendet, in der d , R und T die Schichtdicke, Reflexion und Transmission darstellen.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie

REM-Untersuchungen wurden an einem HREM MERLIN und HREM LEO Gemini 982 der Firma *Zeiss* durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung lag zwischen 2–10 kV. Nichtleitfähige Dünnschichtproben wurden vor jeder Messung für 30–60 s mit einer dünnen Platinschicht bedampft. Zur Auftragung des Platins wurde einer Sputteranlage der Firma *Edwards*, Scancoat Six verwendet.

3.3 Rasterkraftelektronenmikroskopie

AFM-Untersuchungen wurden an einem Rasterkraftmikroskop der Firma *Veeco* vom Typ Multi Mode im Kontakt-Modus aufgezeichnet. Die Messungen wurden mit einer „Tastspitze“ (engl. *cantilever*) der Firma Olympus (Resonanzfrequenz; 300 kHz, Kraftkonstante; 42 N/m) durchgeführt.

3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Untersuchungen wurden an einem CM 30-ST Mikroskop mit Lanthanhexaborid-Kathode (300 kV) der Firma *Philips* durchgeführt. Zur Probenpräparation wurde jeweils ein Teil des auf Silicium beschichteten Dünnschichtfilms abgetragen und auf ein Kohlenstoff-beschichtetes Kupfer-Trägernetz aufgebracht.

3.5 Physisorption und Profilometrie

Zur Porenanalyse wurden Gas-Physisorptionsmessungen an einer Autosorb-1-MP Anlage der Firma *Quantachrome* bei 87 K mit Krypton als Adsorbat durchgeführt.

Die Schichtdicke der Dünnschichten wurde mit dem Profilometer Alpha Step IQ Surface Profiler der Firma *KLA Tencor* bestimmt.

3.6 Raman-Spektroskopie

Zur Untersuchung wurde ein SENTERRA Dispersives Raman-Mikroskop mit integriertem Spektrometer der Firma *Bruker Optik GmbH* verwendet. Die Messungen wurden mit einem Olympus MPlan N50X Objektiv, bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 532$ nm, in Rückstreugeometrie durchgeführt. Die Laserleistung (2–10 mW) wurde so gewählt, dass keine Heizeffekte der Proben auftraten. Die Spotgröße betrug 0.05 mm^2 und die spektrale Auflösung 3.5 cm^{-1} .

3.7 Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall

Kleinwinkel-Röntgenbeugungs-Experimente unter streifendem Einfall (Einfallswinkel $\theta = 0.2\text{--}0.4^\circ$), wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) an der Synchrotron-Strahllinie BW4 durchgeführt. Zur Aufzeichnung der Messsignale wurde ein MarCCD Flächendetektor (2048×2048 Pixel, Pixelgröße $79.1 \mu\text{m} \times 79.1 \mu\text{m}$) verwendet. Der Proben-Detektor-Abstand betrug 1820 mm, die Röntgenstrahlung betrug 1.381 \AA . Ein typischer Aufbau der BW4-Anlage wird in Literatur¹⁷⁷ gezeigt.

3.8 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Untersuchungen erfolgten an einem Photoelektronenspektrometer vom Typ ESCS 5600 der Firma *Physical Electronics*. Als monochromatische Röntgenquelle diente eine Aluminiumanode (Al-K α , 1486.6 eV). Das C1s-Signal bei 284.8 eV wurde als Energiereferenz für die Aufladungskorrektur genutzt. Die XPS-Messungen wurden in Kooperation mit Prof. Ken-ichi Iimura von der Utsunomiya Universität in Japan durchgeführt.

3.9 Röntgenweitwinkelstreuung

Weitwinkel-Röntgenbeugungs-Experimente wurden an einem PANalytical X'Pert PRO Pulverdiffraktometer unter Verwendung der Cu-K α -Linie ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) in Theta-Theta-Geometrie durchgeführt. Zur Bestimmung der Korngröße wurde die Scherrer-Gleichung^{165, 166}

$$d_{hkl} = \frac{\lambda \cdot K}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad (\text{Gl. 4})$$

verwendet. In dieser ist d_{hkl} die Korngröße, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, $\beta_{1/2}$ die integrale Breite des Reflexes (in rad), θ der Beugungswinkel des Reflexes (in rad) sowie $K = 0.9$ (Formfaktor).

3.10 Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrische Messungen wurden an einer *Netzsch* STA409PC Thermo-
waage, gekoppelt an ein Quadrupol-Massenspektrometer QMG421 der Firma
Balzers, durchgeführt. Die Ionisierungsenergie betrug 70 eV.

3.11 Magnetometrie mittels supraleitendem Quanteninterferometer

Untersuchungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (engl. *superconducting quantum interference device*) der Firma *Quantum Design* durchgeführt. Grundsätzlich wurde die Magnetisierung als Funktion der Temperatur in einem Feld von 100 Oe in einem Temperaturbereich von 5–380 K aufgezeichnet. Magnetisierungskurven wurden bei verschiedenen Temperaturen bis zu einem Feld von 50 kOe parallel und senkrecht zur Filmebene gemessen.

Magnetmessungen von Yttrium-Eisen-Granat und Cobaltchromit wurden in Kooperation mit Prof. Joao Pedro Esteves de Araujo und Célia Tavares de Sousa (Universität Porto in Portugal) durchgeführt. Magnetmessungen von Gadolinium-Eisen-Granat, Terbium-Eisen-Granat, Dysprosium-Eisen-Granat und Cadmium-Ferrit wurden in Kooperation mit Dr. Zvonko Jagličić und Dr. Igor Djerdj (Universität Ljubljana in Slowenien) durchgeführt.

4. CHEMIKALIENVERZEICHNIS

Tab. 13. Übersicht der verwendeten Metallnitratre

Metallnitrat	CAS-Nummer	Hersteller	Reinheit
Cadmiumnitrat-Tetrahydrat	10022-68-1	Sigma-Aldrich	≥99.0 %
Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat	7789-02-8	Sigma-Aldrich	≥99.99 %
Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat	10026-22-9	Sigma-Aldrich	99.999 %
Dysprosium(III)-nitrat-Hexahydrat	35725-30-5	ABCR	99.9 %
Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat	7782-61-8	Sigma-Aldrich	99.99 %
Europium(III)-nitrat-Pentahydrat	63026-01-7	Sigma-Aldrich	99.9 %
Erbium(III)-nitrat-Pentahydrat	10031-51-3	ChemPur	99.9 %
Gadolinium(III)-nitrat-Hexahydrat	19598-90-4	Sigma-Aldrich	99.99 %
Holmium(III)-nitrat-Pentahydrat	14483-18-2	ABCR	99.9 %
Neodym(III)-nitrat-Hexahydrat	16454-60-7	Acros Organics	99.99 %
Lanthan(III)-nitrat-Hexahydrat	10277-43-7	Sigma-Aldrich	99.99 %
Lutetium(III)-nitrat-Pentahydrat	10099-67-9	ABCR	99.9 %
Praseodym(III)-nitrat-Hexahydrat	15878-77-0	ABCR	99.9 %
Samarium(III)-nitrat-Hexahydrat	13759-83-6	Sigma-Aldrich	99.999 %
Terbium(III)-nitrat-Hexahydrat	13451-19-9	ABCR	99.9 %
Thulium(III)-nitrat-Pentahydrat	36548-87-5	Sigma-Aldrich	99.9 %
Ytterbium(III)-nitrat-Pentahydrat	35725-34-9	ABCR	99.9 %
Yttrium(III)-nitrat-Hexahydrat	13494-98-9	Alfa Aesar	99.9 %
Zinknitrat-Hexahydrat	10196-18-6	Sigma-Aldrich	98 %

Tab. 14. Übersicht der verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	CAS-Nummer	Hersteller	Reinheit
Ethanol	64-17-5	VWR	>99.8 % (absolut)
2-Methoxyethanol	109-86-4	Sigma-Aldrich	99.8 %

Polymer

H[(CH₂CH₂)_{0.67}(CH₂CHCH₂CH₃)_{0.33}]₈₉(OCH₂CH₂)₇₉OH, Poly[(ethylen-*co*-butylen)-*b*-(ethylenoxid)], wurde als Strukturdirigent verwendet.³⁰

5. PROBENPRÄPARATION DER DÜNNFILM-MATERIALIEN

5.1 Synthesevorschrift von CoCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , CoCrFeO_4 , und ZnCrFeO_4

In einem wasserfreien Gefäß werden 40 mg KLE und die entsprechenden hydratisierten Metallsalze (siehe Tabelle 15) vorgelegt und in 1.5 mL Ethanol und 0.5 mL 2-Methoxyethanol gelöst. Nach dem Homogenisieren werden die Dünnsfilme auf polierten Silicium- bzw. Quarzsubstraten, bei einer relativen Luftfeuchtigkeit kleiner 10 % und einer Ziehgeschwindigkeit zwischen 5–10 mm/s, mittels Tauchverfahren hergestellt. Nach einer Trocknungszeit von 4–5 min werden die Dünnsfilme innerhalb von 6 h von 135 °C auf 250 °C geheizt und dort für 12 h belassen. Anschließend werden die Dünnsfilme bei einer Heizrate von 10 °C/min auf bis zu 700 °C geheizt.

Tab. 15. Verwendete Chemikalien für die Synthese von ausgewählten Chromit- und Eisen-substituierten Spinellen.

Spinell	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
CoCr_2O_4	115.5 mg	-	317.7 mg	-
CoCrFeO_4	113.5 mg	-	156.0 mg	157.6 mg
ZnCr_2O_4	-	114.7 mg	308.7 mg	-
ZnCrFeO_4	-	112.9 mg	151.8 mg	153.3 mg

5.2 Synthesevorschrift von CdFe_2O_4

In einem wasserfreien Gefäß werden 40 mg KLE, 99.9 mg $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 261.8 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ vorgelegt und in 1.5 mL Ethanol und 0.5 mL 2-Methoxyethanol gelöst. Nach dem Homogenisieren werden die Dünnsfilme auf polierten Silicium- bzw. Quarzsubstraten, bei einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 11–13 % und einer Ziehgeschwindigkeit von 5–10 mm/s, mittels Tauchverfahren hergestellt. Nach einer Trocknungszeit von 3–4 min werden die Dünnsfilme innerhalb von 6 h von 135 °C auf 300 °C erwärmt. Darauf werden die Dünnsfilme bei einer Heizrate von 10 °C/min auf bis zu 700 °C geheizt.

5.3 Synthesevorschrift von $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

In einem wasserfreien Gefäß werden 45 mg KLE und die entsprechenden hydratisierten Metallsalze (siehe Tabelle 16) vorgelegt und in 1.6 mL Ethanol und 0.6 mL 2-Methoxyethanol gelöst. Nach dem Homogenisieren werden die Dünnschichten auf polierten Silicium- bzw. Quarzsubstraten, bei einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 11–14 % und einer Ziehgeschwindigkeit von 5–10 mm/s, mittels Tauchverfahren hergestellt. Nach einer Trocknungszeit von 3–4 min werden die Dünnschichten innerhalb von 6 h von 135 °C auf 300 °C erwärmt. Darauf werden die Dünnschichten bei einer Heizrate von 10 °C/min auf bis zu 900 °C geheizt.

Tab. 16. Verwendete Chemikalien für die Synthese von ausgewählten Seltenerd-Eisen-Granaten.

Granate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (mg)	$\text{SE}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mg)
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	246.4	140.1
$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	200.0	134.1
$\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	199.0	133.9
$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	196.5	133.3

5.4 Synthesevorschrift von Seltenerd-Orthoferriten des Typs SEFeO_3 mit $\text{SE} = \text{La-Lu}$, und Y

In einem wasserfreien Gefäß werden 45 mg KLE und die entsprechenden hydratisierten Metallsalze (siehe Tabelle 17) vorgelegt und in 1.5 mL Ethanol und 0.5 mL 2-Methoxyethanol gelöst. Nach dem Homogenisieren werden die Dünnschichten auf polierten Silicium- bzw. Quarzsubstraten, bei einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 10–14 % und einer Ziehgeschwindigkeit von 5–10 mm/s, mittels Tauchverfahren hergestellt. Nach einer Trocknungszeit von 3–4 min werden die Dünnschichten innerhalb von 6 h von 135 °C auf 300 °C erwärmt. Darauf werden die Dünnschichten bei einer Heizrate von 10 °C/min auf bis zu 900 °C geheizt.

Tab. 17. Verwendete Chemikalien für die Synthese von ausgewählten Seltenerd-Orthoferriten.

Orthoferrite	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (mg)	$\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mg)	$\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (mg)
LaFeO_3	156.3	167.5	-
PrFeO_3	153.9	165.7	-
NdFeO_3	152.7	165.7	-
SmFeO_3	148.3	163.2	-
EuFeO_3	147.5	-	156.2
GdFeO_3	145.4	162.5	-
TbFeO_3	143.5	160.9	-
DyFeO_3	141.6	160.0	-
YFeO_3	195.9	185.8	-
HoFeO_3	140.2	-	153.0
ErFeO_3	139.1	-	152.6
TmFeO_3	138.2	-	152.2
YbFeO_3	136.2	-	151.4
LuFeO_3	135.3	-	151.1

5.5 Synthesevorschrift von $\text{Dy}_{1/3}\text{Ho}_{1/3}\text{Er}_{1/3}\text{FeO}_3$

In einem wasserfreien Gefäß werden 45 mg KLE, 140.3 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 52.9 mg $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 51.0 mg $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 51.3 mg $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vorgelegt und in 1.5 mL Ethanol sowie 0.5 mL 2-Methoxyethanol gelöst. Nach dem Homogenisieren werden die Dünnschichten auf polierten Silicium- bzw. Quarzsubstraten, bei einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 11–12 % und einer Ziehgeschwindigkeit von 5–10 mm/s, mittels Tauchverfahren hergestellt. Nach einer Trocknungszeit von 3–4 min werden die Dünnschichten innerhalb von 6 h von 135 °C auf 300 °C erwärmt. Darauf werden die Dünnschichten bei einer Heizrate von 10 °C/min auf 860 °C geheizt.

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung der hergestellten mesoporösen Spinell-Materialien Cobaltchromit, CoCr_2O_4 , Zinkchromit, ZnCr_2O_4 , und der Eisen-substituierten Chromit-Spinelle CoCrFeO_4 und ZnCrFeO_4 erläutert. Die letztgenannten Chromit-Ferrit-Spinelle MCrFeO_4 ($2\text{MO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) sind homogene Mischkristalle und werden nachfolgend als *feste Lösungen* bezeichnet. Der Schwerpunkt der Untersuchungen wurde auf das multiferroische CoCr_2O_4 gelegt.

Beginnend werden Weitwinkel-Röntgenbeugungs-Experimente (engl. *wide angle X-ray scattering*, WAXS) vorgestellt, um Aussagen über die Kristallinität der Dünnschichten machen zu können. In Abbildung 15 sind Röntgendiffraktogramme von Spinellen des Typs MCr_2O_4 und MCrFeO_4 ($\text{M} = \text{Co}$ und Zn) bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen gezeigt. Das Wachstum der Korngröße wurde nach der thermischen Behandlung aus der integralen Breite des (311)-Reflexes mittels der Scherrer-Gleichung^{178, 179} (siehe Gl. 4) bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 18 zusammengefasst.

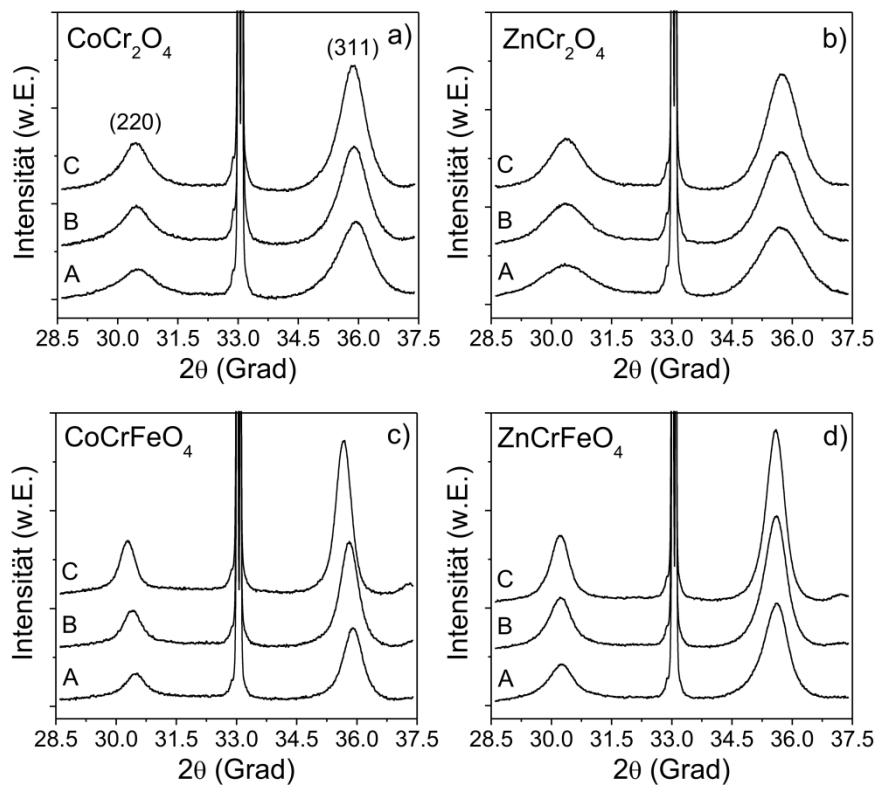


Abb. 15. Röntgendiffraktogramme von mesoporösem CoCr_2O_4 (a), ZnCr_2O_4 (b), CoCrFeO_4 (c) und ZnCrFeO_4 (d). Die CoCr_2O_4 -Proben wurden bei 600 °C (A), 650 °C (B) und 700 °C (C) kalziniert, die übrigen Proben bei 500 °C (A), 600 °C (B) und 700 °C (C). Der ausgeprägte Peak bei $2\theta = 33^\circ$ stammt vom verwendeten Siliciumsubstrat.

Die Kristallisation der amorphen Dünnschichtmaterialien beginnt bei $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, mit Ausnahme von CoCr_2O_4 , dass erst bei $\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert (Heizrate $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Die Chromit-Spinelle CoCr_2O_4 und ZnCr_2O_4 besitzen eine anfängliche Korngröße von 6 nm die bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf 11 nm bzw. 9 nm anwächst. Im Gegensatz dazu besitzen die *festen Lösungen* CoCrFeO_4 und ZnCrFeO_4 eine anfängliche Korngröße von 15 nm bzw. 11 nm , die sich bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf 19 nm bzw. 16 nm erhöht. Auffallend ist, dass die Kristallisationstemperatur von CoCrFeO_4 mit der von KLE-templatierten Cobaltferrit-Dünnschichten, CoFe_2O_4 , übereinstimmt.^{180, 181} Darüber hinaus ist anzumerken, dass sich das Kristallisationsverhalten der Chromit-Spinelle im Bezug auf die Korngröße erheblich von denen der *festen Lösungen* unterscheidet. Das abweichende Verhalten kann ursächlich auf veränderte chemisch-physikalische Eigenschaften, Gitterstörungen oder partiell invertierte Spinell-Strukturen, zurückgeführt werden. Während CoCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , und ZnFe_2O_4 eine normale Spinell-Struktur besitzen, weist CoFe_2O_4 eine inverse Spinell-Struktur auf. Obwohl sich die Gitterkonstanten von CoCr_2O_4 ($a = 8.3299\text{ \AA}$) und CoFe_2O_4 ($a = 8.3919\text{ \AA}$) nur geringfügig voneinander unterscheiden, ist zu erwarten, dass eine „ungeordnete“ Kationenverteilung zu Gitteraufweitungen und Stapel- oder Versetzungsdefekten führt.¹⁸² Diese Annahme kann anhand des Vergleichs des Kationenradius, r , veranschaulicht werden. Im CoCrFeO_4 Spinell-Gitter besetzen überwiegend Co^{2+} -Ionen ($r = 0.745\text{ \AA}$)⁶⁸ und Cr^{3+} -Ionen ($r = 0.615\text{ \AA}$)⁶⁸ und nur ein geringer Anteil der Fe^{3+} -Ionen ($r = 0.645\text{ \AA}$)⁶⁸ die oktaedrischen Gitterplätze.¹⁸³ Die relativ große Abweichung der Ionenradien kann daher zu Gitterstörungen führen. In Abbildung 15c ist zu erkennen, dass sich die Bragg-Reflexe von CoCrFeO_4 während der thermischen Behandlung bei höheren Kalzinierungstemperaturen zu kleineren Bragg-Winkeln verschieben. Dies kann wahrscheinlich durch eine Gitteraufweitung, verursacht durch eine auftretende Kationenumverteilung von Fe^{3+} - und Co^{2+} -Ionen auf Oktaeder- und Tetraederplätzen, erklärt werden. Dieser Temperatureffekt wurde für ZnCrFeO_4 (Abbildung 15d) nicht beobachtet, was darauf zurückgeführt werden kann, dass sowohl ZnCr_2O_4 und ZnFe_2O_4 eine normale Spinell-Struktur besitzen.

Tab. 18. Korngröße als Funktion der Kalzinierungstemperatur.

Kalzinierungstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	CoCr_2O_4	CoCrFeO_4	ZnCr_2O_4	ZnCrFeO_4
	Korngröße (nm)			
500	-	15	6	11
550	6	-	-	-
600	8	16	7	13
650	10	-	-	-
700	11	19	9	16

Zur Charakterisierung und Illustration der mesoporösen Porennetzwerke wurden verschiedene bildgebende Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie (REM), Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt, um Erkenntnisse über die Qualität der Oberflächentopografie und der inneren Porenstruktur der Dünnsfilme zu erhalten. AFM- und REM-Aufnahmen in Abbildung 16 illustrieren die Ansicht der Oberflächen von CoCr_2O_4 - und ZnCr_2O_4 -Proben, die bei 600 °C bzw. 700 °C kalziniert wurden. Die Aufnahmen zeigen hexagonale Oberflächen einer kubischen Porenstruktur mit einheitlichem Porendurchmesser von 15 nm. REM-Aufnahmen im μm -Bereich (siehe Abbildung 17) belegen, dass beide Dünnsfilmmaterialien keine Risse aufweisen.

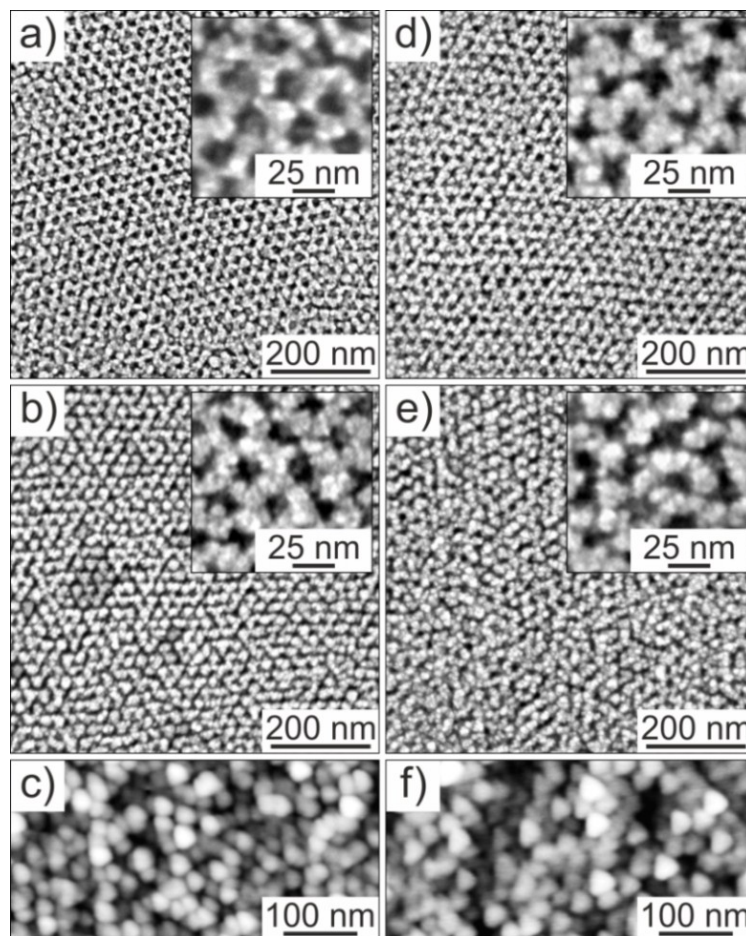


Abb. 16. Morphologie von mesoporösen CoCr_2O_4 - (a–c) und ZnCr_2O_4 -Dünnsfilmen (d–f), welche bei 600 °C (a,d) bzw. 700 °C (b,c,e,f) kalziniert wurden. (a,b,d,e) REM-Aufnahmen der Oberflächen. Im Bildausschnitt sind Aufnahmen mit höherer Vergrößerung dargestellt. (c,f) 3D-AFM-Aufnahmen. Der Hell-dunkel-Kontrast zeigt Höhenunterschiede, die zwischen 1–6 nm liegen.

Darüber hinaus illustrieren die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, dass die Oberflächen der Dünnschichten, nach der Entfernung des strukturgebenden KLE-Templates und der darauf folgenden Kristallisation der amorphen Metalloxid-Matrix, keine großen strukturellen Defekte besitzen und die Poren an der Film-Luft-Grenzfläche offen sind. Zusätzlich zeigen die REM-Aufnahmen, dass die CoCr_2O_4 -Proben während der thermischen Behandlung und der damit verbundenen Sinterung eine geringere Umstrukturierung erfahren als die vergleichbaren ZnCr_2O_4 -Dünnschichten. Für die ZnCr_2O_4 -Materialien bedeutet die Umstrukturierung eine partielle Reduzierung der Ordnung wie in den Abbildungen 16e und 17d zu sehen ist. Abschließende AFM-Aufnahmen (Abbildungen 16c und 16f) zeigen die Oberflächenstruktur beider Dünnschichtmaterialien nach der thermischen Behandlung bei 700 °C, die eine rms-Oberflächenrauheit (engl. *root-mean-squared*) von ungefähr 2 nm aufweisen.

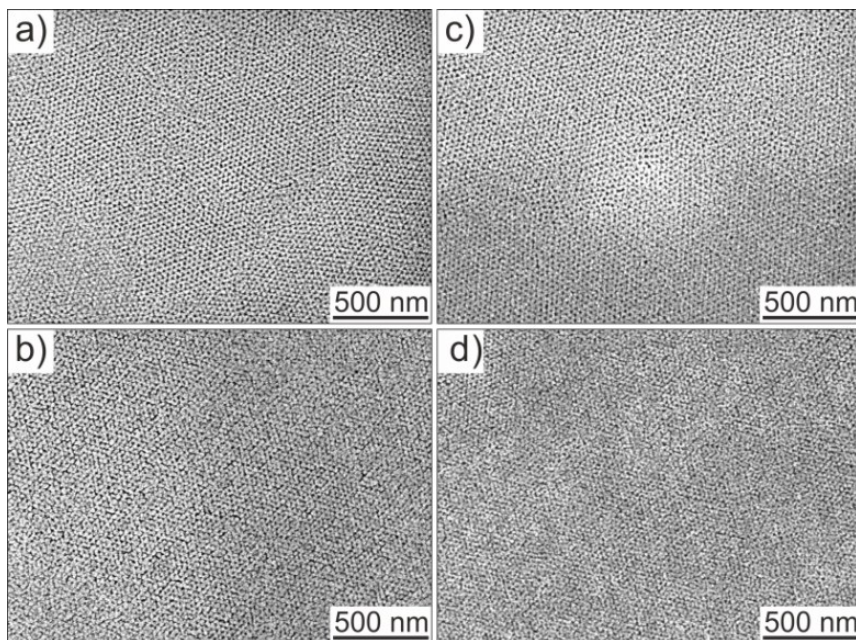


Abb. 17. REM-Aufnahmen von mesoporösen CoCr_2O_4 - (a,b) und ZnCr_2O_4 -Dünnschichten (c,d), die bei 600 °C (a,c) bzw. 700 °C (b,d) kalziniert wurden.

In Abbildung 18 werden REM-Querschnittsaufnahmen und TEM-Aufnahmen für CoCr_2O_4 - und ZnCr_2O_4 -Dünnschichten dargestellt, welche jeweils bei 600 °C kalziniert wurden. Die REM-Aufnahmen bestätigen, dass sich die kubische Porenstruktur homogen über den gesamten Dünnschichtbereich erstreckt. In den Abbildungen 18b und 18d sind jeweils im Bildausschnitt die Elektronenbeugungsbilder (engl. *selected area electron diffraction*, SAED) für CoCr_2O_4 und ZnCr_2O_4 gezeigt. Beide Proben weisen Debye-Scherrer-Ringe auf, die kennzeichnend für polykristalline Materialien sind, die regellos angeordnete Kristallite besitzen. Die berechneten Gitterabstände sind konsistent mit denen der JCPDS-Karten (engl. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) für CoCr_2O_4 (Nr. 22-1107)

und ZnCr_2O_4 (Nr. 22-1084). Sie sind ein Indiz dafür, dass die gewünschte Spinell-Struktur beider Chromite vorliegt.

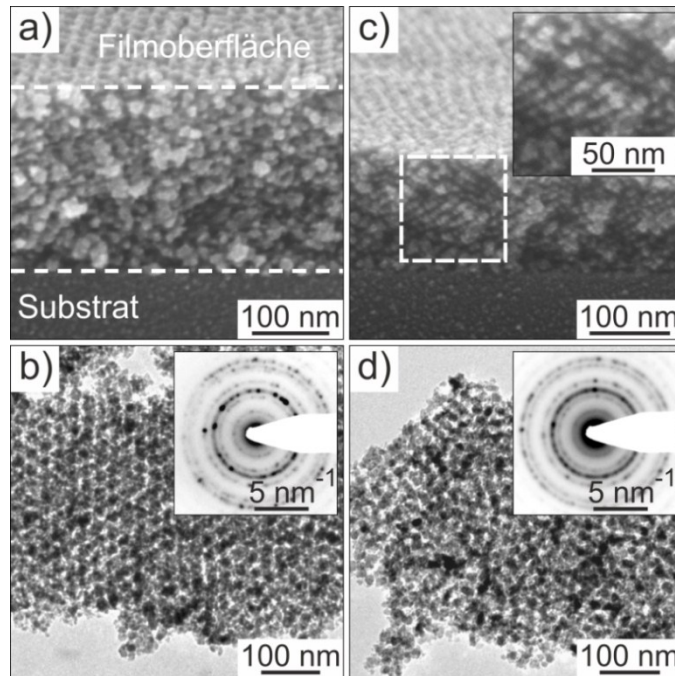


Abb. 18. Morphologie von mesoporösem CoCr_2O_4 (a,b) und ZnCr_2O_4 (c,d) bei 600 °C. (a,c) REM-Querschnittsaufnahmen zeigen die kubische Porenstruktur in der Seitenansicht. (c) Bildausschnitt bei höherer Vergrößerung. (b,d) TEM-Aufnahmen der gleichen Proben. In den Bildausschnitten (b) und (d) werden SAED-Aufnahmen der Chromite dargestellt.

In Abbildung 19 werden REM-, TEM- und SAED-Aufnahmen für die *festen Lösungen* von CoCrFeO_4 und ZnCrFeO_4 dargestellt, welche jeweils bei 600 °C bzw. 700 °C kalziniert wurden. Sowohl REM- und TEM-Aufnahmen zeigen rissfreie, geordnete kubische Porennetzwerke. Die Poren sind offen und haben einen Durchmesser von ungefähr 15 nm. Im Vergleich zu den unsubstituierten Chromiten besitzen sie eine ähnliche Oberflächenstruktur bei 600 °C (siehe Abbildungen 16–18). Die SAED-Aufnahmen der *festen Lösungen* (siehe Abbildungen 19c und 19g) zeigen Debye-Scherrer-Ringe. Daraus kann geschlossen werden, dass sich innerhalb der Porenwände einzelne Kristallite ohne Vorzugsrichtung anordnen. Interessanterweise unterscheiden sich die Morphologien der *festen Lösungen* bei 700 °C (siehe Abbildungen 19d und 19h) erheblich von denen der unsubstituierten Chromiten. Der Grund für die Abnahme der Periodizität während der thermischen Behandlung kann durch das abweichende Kristallisations- und Sinterverhalten zurückgeführt werden, welches offenbar dem von KLE-templatierten Ferrit-Spinellen, MFe_2O_4 (M = Co, Zn), entspricht.^{180, 181} So ist bekannt, dass beide Ferrit-Spinell-Materialien ein ausgeprägtes Kristallitwachstum oberhalb von 650 °C aufweisen. Ab dieser Temperatur überschreiten

die Kristallite die Größe der Porenwände (Porenwandstärke 10–15 nm), so dass die resultierende Abweichung zu einer Deformierung der Porenstruktur führt.

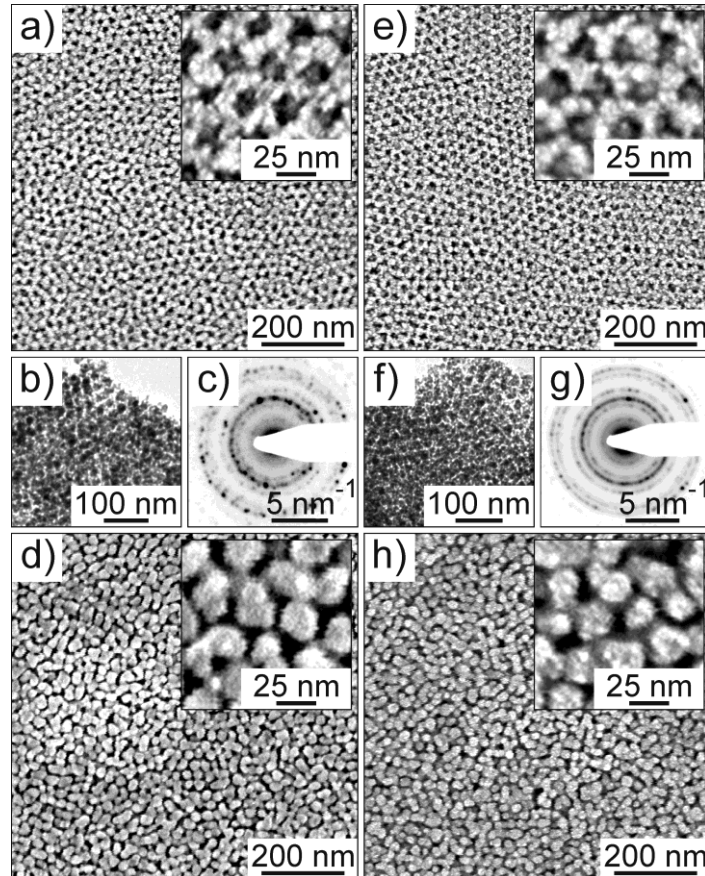


Abb. 19. Morphologie von mesoporösen CoCrFeO_4 - (a–d) und ZnCrFeO_4 -Dünnschichten (e–h) bei 600 °C (a–c, e–g) und 700 °C (d, h). (a, d, e, h) REM-Aufnahmen mit geringer Vergrößerung. In den Bildausschnitten werden Aufnahmen mit höherer Vergrößerung dargestellt. TEM- (b, f) und SAED-Aufnahmen (c, g) der *festen Lösungen*.

Um weitere Informationen über die innere Struktur der Dünnschichten zu erhalten, wurden neben den Mikroskopie-Methoden, ergänzend auch Kleinwinkel-Röntgenbeugungs-Experimente unter streifendem Einfall (engl. *grazing incidence small-angle X-ray scattering*, GISAXS) durchgeführt. In Abbildung 20 sind charakteristische GISAXS-Aufnahmen bei einem Einfallswinkel von $\beta = 0.2^\circ$ für sowohl amorphe (250 °C) als auch kristalline (650 °C) Porennetzwerke dargestellt. Die Proben mit amorphen Wandstrukturen zeigen durchgehend ausgeprägte Beugungsmuster, die charakteristisch für kubisch-flächenzentrierte Porenstrukturen mit (111)-Orientierung sind. Diese Beobachtung deckt sich mit den vorangegangenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen (siehe Abbildungen 16–19). Zusätzlich illustrieren die GISAXS-Daten der *festen Lösungen*, dass sie

eine geringere Vorzugsorientierung senkrecht zum Substrat aufweisen als die vergleichbaren Chromite. Dieses Ergebnis kann primär durch den Austausch von Chrom gegen Eisen erklärt werden. Erst kürzlich wurde berichtet, dass vergleichbare KLE-templatierte CoFe_2O_4 - und ZnFe_2O_4 -Dünnschichten ebenfalls eine schwächere Vorzugsorientierung aufweisen.^{180, 181} Darüber hinaus kann die elliptische Form der Beugungsmuster (siehe Abbildung 20) durch eine beträchtliche Gitterkontraktion der kubischen Porenstruktur senkrecht zur Ebene des Substrates erklärt werden. Erwartungsgemäß ist die Kontraktion in der x,y -Ebene sehr gering, da die Dünnschichten kovalent am Substrat „gebunden“ sind. Anhand der relativen Lage der (111)-Streumaxima, lässt sich eine Volumenabnahme der Schichtdicke, nach einer zwölfstündigen Temperaturbehandlung bei 250 °C, von etwa 70 % feststellen. Bei höheren Temperaturen tritt keine weiteren Kontraktionen auf. Das Schrumpfverhalten der Dünnschichten kann auf die Zersetzung der verwendeten hydratisierten Metallnitrat-Vorläuferverbindungen zurückgeführt werden (siehe unten). Nach erfolgter Temperaturbehandlung bei 650 °C sind erhebliche Intensitätsverluste der Streumaxima senkrecht zur Filmebene zu beobachten. Der Intensitätsverlust kann durch die geringe Anzahl der sich wiederholenden Struktureinheiten senkrecht zum Substrat erklärt werden. Ebenfalls führen Umstrukturierungseffekte während der Sinterung zur Abnahme der Periodizität.

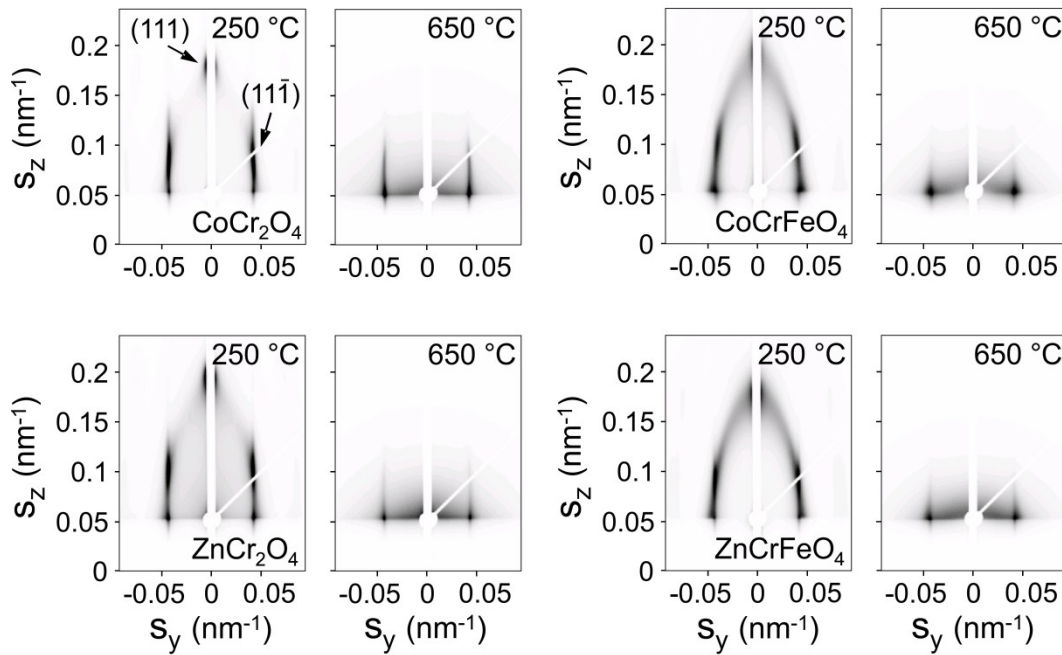


Abb. 20. *Ex-situ* GISAXS-Daten von mesoporösen CoCr_2O_4 -, ZnCr_2O_4 -, CoCrFeO_4 - und ZnCrFeO_4 -Dünnschichten mit sowohl amorphen als auch nanokristallinen Porenwänden. Die Beugungsmuster wurden bei einem Einfallswinkel von $\beta = 0.2^\circ$ aufgezeichnet.

Um die Zugänglichkeit der Porenstruktur zu untersuchen, wurden Krypton-Physisorptionsmessungen exemplarisch für mesoporöse CoCr_2O_4 -Dünnsfilme bei 87 K durchgeführt. Die CoCr_2O_4 -Proben wurden bei 600 °C kalziniert und besitzen eine Schichtdicke von (110 ± 5) nm bei einer Gesamtfläche von 47 cm². Der beobachtete Kurvenverlauf während der Adsorption und Desorption entspricht dem einer Typ IV-Isotherme¹⁸⁴ (siehe Abbildung 21). Diese Isotherme ist charakteristisch für mesoporöse Materialien mit offenen Hohlräumen, die über kleine Kanäle miteinander verbunden sind. Unter der Annahme einer Querschnittsfläche von 20.5 Å² für Krypton als Adsorbat, konnte bei einem Sättigungsdruck von 13 Torr (~17.3 hPa) ein Porenvolumen von $2.4 \cdot 10^{-4}$ cm³ (gleichzusetzen mit einer Porosität von 45 %) und eine Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Oberfläche von 230 m²·cm⁻³ bestimmt werden. Die berechneten Werte sind mit einem Fehler von ±5 % behaftet. Weitere Wärmebehandlungen oberhalb von 600 °C führen aufgrund des Kornwachstums zu einer Abnahme des Porenvolumens und zur Verminderung der Porosität (siehe REM- und GISAXS-Aufnahmen in den Abbildungen 16–17 und 20).

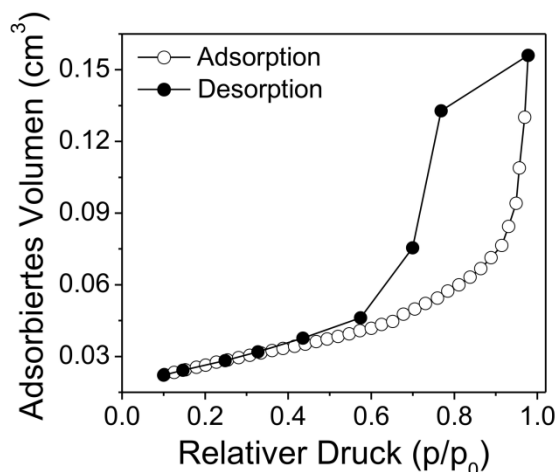


Abb. 21. Krypton-Adsorption-Desorptions-Isotherme von mesoporösen CoCr_2O_4 -Dünnsfilmen, die bei 600 °C kalziniert wurden.

Um das Schrumpf- und Kristallisationsverhalten der Dünnsfilmmaterialien während der thermischen Behandlung besser zu verstehen, wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA), gekoppelt mit Massenspektrometrie (MS) von einer homogenen Mischung aus Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat und Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, durchgeführt (Abbildung 22a). Die Thermoanalyse erfolgte in synthetischer Luft (80 % N₂, 20 % O₂) bei einer Heizrate von 5 °C/min in einem Temperaturbereich von 30–1000 °C. Neben der Thermoanalyse wurden begleitend *ex-situ* Röntgenpulverdiffraktogramme bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen (Abbildung 22b) aufgezeichnet. Das Ausgangsmaterial wurde durch Eintrocknen einer Lösung, bestehend aus 2 mol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 1 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol, bei 80 °C hergestellt. Obwohl während der Synthese der mesoporösen Dünnsfilmmaterialien das Polymer KLE als strukturdirigierendes

Reagenz verwendet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass analoge Zersetzungsprozesse stattfinden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich hydratisierte Metallnitratre oberhalb von 100 °C zu Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid zersetzen.¹⁸⁵ Unterhalb von 100 °C lösen sie sich durch Erhitzen im eigenen Kristallwasser.^{186, 187} Mit dem Lösungsprozess ist eine partielle Hydrolyse verbunden, so dass in der Folge Hydroxynitrat-Verbindungen entstehen.¹⁸⁷ Im Temperaturbereich von ungefähr 50–150 °C treten Desorptionsprozesse von Kristallwasser auf. Während der thermischen Behandlung führen Dehydratations- und Zersetzungsprozesse zur Bildung von Metallhydroxid- und Metalloxynitrat-Verbindungen, die sich im Anschluss zum Metalloxid zersetzen.

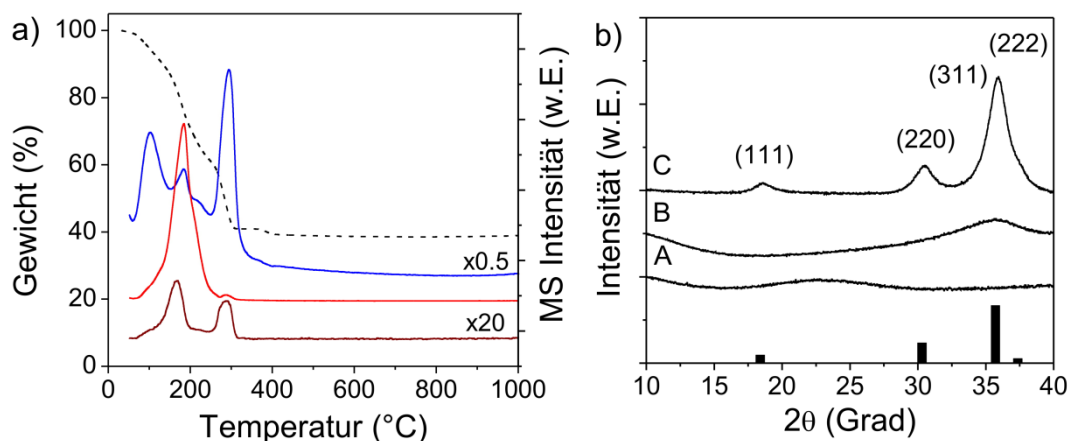


Abb. 22. (a) Kombinierte thermogravimetrische und massenspektrometrische Analyse einer homogenen Mischung aus 2 mol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 1 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die gestrichelte Linie illustriert die TGA-Kurve. Die MS-Signale zeigen in blau H_2O^+ ($m/z = 18$), in rot NO^+ ($m/z = 30$) sowie in braun NO_2^+ ($m/z = 46$). (b) Röntgenpulverdiffraktogramme der gleichen Probe, die bei 100 °C (A), 300 °C (B) und 550 °C (C) kalziniert wurden. Das Liniendiagramm stellt die Beugungsreflexe der JCPDS-Karte Nr. 22-1084 für CoCr_2O_4 dar.

Während der thermischen Analyse konnte ein Massenverlust der Mischung von 61 % bis 1000 °C beobachtet werden. Die Restmasse bei 300 °C betrug 42 %. Mit der gekoppelten MS-Analyse war es möglich, gleichzeitig den Verlauf der thermisch induzierten Umwandlung zu untersuchen. Im Bereich von 100–300 °C konnte eine stufenweise Zersetzung von Nitrat- und Hydroxid-Gruppen beobachtet werden, was anhand der Bildung von NO/NO_2 und H_2O zu erkennen war. Die thermische Zersetzung endete bei annähernd 300 °C. Das Ergebnis der Thermoanalyse steht im Einklang mit dokumentierten Untersuchungen der Einzelsubstanzen.^{188, 189} Für die röntgenografische Untersuchung wurde das gleiche Ausgangsmaterial bei einer Heizrate von 10 °C/min bei 100 °C, 300 °C und 550 °C kalziniert (siehe Abbildung 22b). Die Probe bei 100 °C zeigt im Röntgenpulverdiffraktogramm einen breiten Halo bei $2\theta = 22.5^\circ$. Dieser Halo ist typisch für ein amorphes Material und kann durch schwach vernetzte Chrom- und Cobalt-Spezien erklärt werden, die aus Hydroxy- und Oxidnitrat-Einheiten be-

stehen. Nach erfolgter Temperaturbehandlung bei 300 °C verschob der Halo zu größeren Bragg-Winkeln, was auf kleinere interatomare Abstände zurückgeführt werden kann. Die Struktur kann an diesem Punkt als „glasartiger“ Zustand aufgefasst werden. Der Kristallisationsprozess begann analog zu den KLE-templatierten CoCr_2O_4 -Dünnschichten bei ungefähr 550 °C (siehe Abbildung 22b) und führte zur Bildung von CoCr_2O_4 -Partikeln mit einer Korngröße von ~6 nm. Anhand dieser Temperaturstudie wird klar, warum die vergleichbaren Dünnschichten nach einer zwölfstündigen Wärmebehandlung bei 250 °C keine weitere Volumenkontraktion erfahren (siehe Abbildung 20). Aufgrund der verlängerten thermischen Behandlung schrumpfen die Dünnschichten unter Freisetzung nitroser Gase und Wasser so lange, bis ein vollständig vernetztes oxidisches Porennetzwerk mit amorpher Festkörperstruktur entsteht.

Nachdem mittels elektronenmikroskopischer und kristallografischer Untersuchungsmethoden nachgewiesen werden konnte, dass die Chromite und *festen Lösungen* in mesoporöser Form hergestellt werden können, war es ein weiteres Ziel die optischen Eigenschaften zu untersuchen. Dazu wurden die Spinell-Materialien mit einer Schichtdicke von ungefähr (120 ± 5) nm auf Quarzglas-Substraten hergestellt und bei 650 °C kalziniert. Die Bestimmung der optischen Bandlücke, E_g , erfolgte in dieser Arbeit über die Gleichung¹⁹⁰ $\alpha = \text{konst.} \cdot (h\nu - E_g)^n$ mit $h\nu > E_g$, wobei h die Planck-Konstante und ν die Frequenz der eingestrahlten Photonen darstellt. Der Exponent $n = \frac{1}{2}$ klassifiziert einen erlaubten direkten bzw. $n = 2$ einen erlaubten indirekten optischen Übergang. Durch die grafische Auftragung von $\alpha^{1/n}$ gegen die Photonenenergie ($h\nu$, in eV) kann durch Extrapolation des geraden Kurvenanteils auf $\alpha = 0$ der jeweilige optische Übergang bestimmt werden. Im folgenden werden die beobachteten Absorptionseigenschaften der Spinell-Materialien im ultravioletten und sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums diskutiert. CoCr_2O_4 gehört aufgrund seiner kräftigen blaugrünen Farbe zu den industriell genutzten anorganischen Pigmenten („Pigmentblau 36“). Die Farbe wird durch drei intensive Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektralbereich bei 650 nm (~1.91 eV), 630 nm (~1.97 eV) und 416 nm (~2.98 eV) hervorgerufen.¹⁹¹ Diese Maxima können Kristallfeld $d-d$ -Übergängen von Co^{2+} -Ionen auf den Tetraederplätzen (bei 630 nm und 650 nm) und Cr^{3+} -Ionen (bei 416 nm) zugeordnet werden.^{191, 192} Interessanterweise zeigen die CoCr_2O_4 -Dünnschichten eine mintgrüne Farbe. Die veränderte Farbe kann auf verbreiterte sowie rot- und blauverschobene Absorptionsmaxima (siehe Abbildung 23a) bei 660 nm (~1.88 eV), 610 nm (~2.03 eV) und 450 nm (~2.76 eV) zurückgeführt werden. Im ultravioletten Spektralbereich wurden zwei stark ausgeprägte direkte optische Übergänge (nicht eingezeichnet) bei 3.7 eV (~335 nm) und 5.8 eV (~214 nm) beobachtet.¹⁹³ Die letztgenannten Übergänge stellen Ligand-zu-Metall-Ladungs-Transfer (engl. *ligand-to-metal-charge-transfer*, LMCT) von $\text{O}^{2-}(2p)$ zu $\text{Cr}^{3+}(3d)$ Zuständen dar.¹⁹⁴ Darüber hinaus konnte eine direkte Bandlücke bei (3.10 ± 0.05) eV (~400 nm) ermittelt werden. CoCr_2O_4 kann daher als Halbleiter klassifiziert werden.

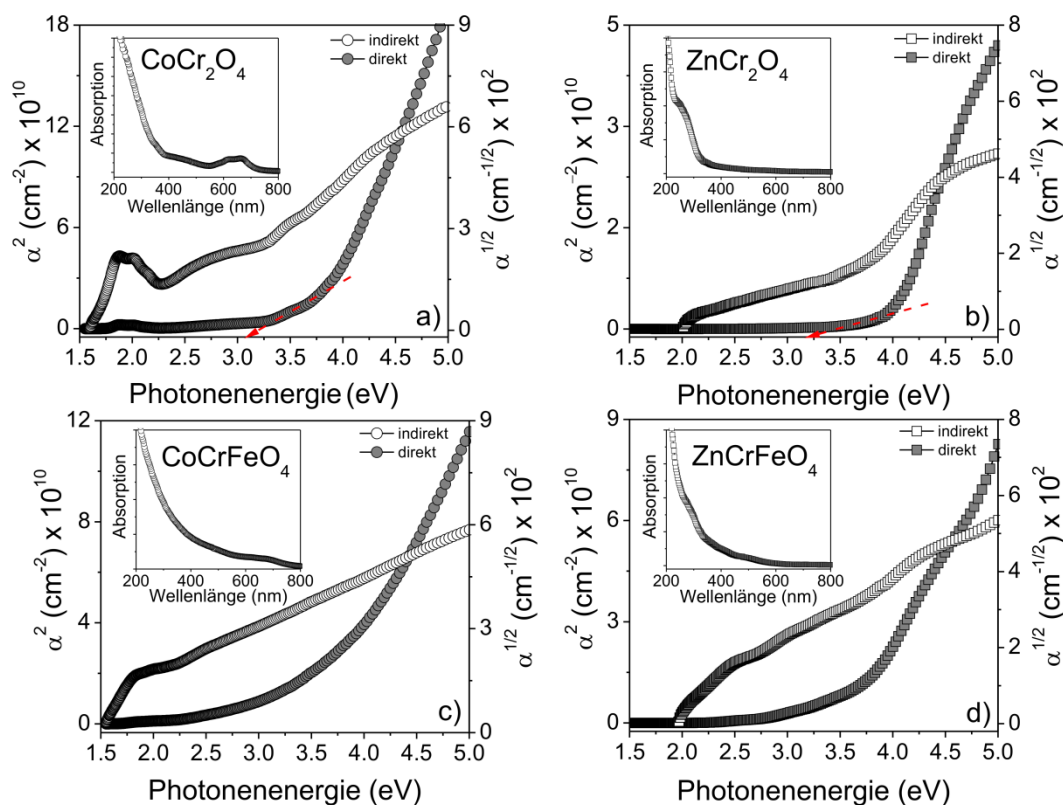


Abb. 23. Auftragungen von sowohl direkten (α^2 vs. $h\nu$) als auch indirekten ($\alpha^{1/2}$ vs. $h\nu$) optischen Übergängen in CoCr_2O_4 - (a), ZnCr_2O_4 - (b), CoCrFeO_4 - (c), und ZnCrFeO_4 -Dünnschichten (d). In den Bildausschnitten wird das zugehörige Absorptionsspektrum illustriert.

Einkristallines ZnCr_2O_4 ist dafür bekannt, dass es drei stark ausgeprägte Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich bei 419 nm (~ 2.96 eV), 440 nm (~ 2.82 eV) und 489 nm (~ 2.54 eV) aufweist, die auf $d-d$ -Übergänge von Cr^{3+} -Ionen auf den Oktaederplätzen zurückgeführt werden können.¹⁹⁵ Diese optischen Übergänge führen zu einer grüngrauen Farbe. Die ZnCr_2O_4 -Dünnschichten zeigen im Gegensatz dazu eine braune Farbe, was auf stark verbreiterte Absorptionsbanden (siehe Abbildung 23b) oder auf eine abweichende Zusammensetzung in der Stöchiometrie, verursacht durch eine partielle Oxidation von Cr^{3+} - zu Cr^{4+} -Ionen, erklärt werden kann.¹⁹⁶ Im ultravioletten Spektralbereich können zwei direkte Interbandübergänge (nicht eingezeichnet) bei 3.50 eV (~ 354 nm) und 5.80 eV (~ 214 nm) beobachtet werden. Des Weiteren konnte eine direkte Bandlücke bei (3.20 ± 0.05) eV (~ 387 nm) bestimmt werden. Somit kann ZnCr_2O_4 ebenso als Halbleiter klassifiziert werden. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen von Singh *et al.*, der eine direkte Bandlücke zwischen zwei $d-d$ -Übergängen bei ungefähr 2.9 eV (~ 425 nm) bestimmt hat.¹⁹³ Die leichte Abweichung von diesem Wert kann der nanokristallinen Natur der Probe zugeschrieben werden. Im Vergleich mit den mintgrünen CoCr_2O_4 -Dünnschichten

zeigen die CoCrFeO_4 -Materialien eine goldbraune Farbe (Abbildung 23c). Die charakteristischen Absorptionsbanden der Co^{2+} -Ionen auf Tetraederplätzen bei 660 nm und 610 nm sind im Absorptionsspektrum nur sehr schwach zu erkennen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Co^{2+} -Ionen überwiegend die Oktaederplätze und die Fe^{3+} -Ionen die Tetraederplätze im CoCrFeO_4 besetzen, so dass dementsprechend eine invertierte Spinell-Struktur vorliegt. Darüber hinaus weisen die ZnCrFeO_4 -Dünnschichten eine rotbraune Farbe auf (Abbildung 23d). Aufgrund der Absorptionsbande bei ungefähr 480 nm (~ 2.58 eV) kann ebenfalls eine invertierte Spinell-Struktur angenommen werden. Die Absorptionsbande kann durch Fe^{3+} -Ionen auf Tetraederplätzen begründet werden und stellt einen $\text{O}^{2-}(2p)$ zu $\text{Fe}^{3+}(3d)$ Ladungstransfer dar.¹⁹⁷ Im sichtbaren Spektralbereich besitzen Zn^{2+} -Ionen ($3d^{10}$ Konfiguration), aufgrund ihrer vollständig besetzten Orbitale, keine Absorptionsbanden. Die Interpretation der grafischen Auftragung von α^2 vs. $h\nu$ bzw. $\alpha^{1/2}$ vs. $h\nu$ für die *festen Lösungen* zeigte keinen eindeutigen linearen Verlauf, so dass die Bestimmung der Bandlücke auf Grundlage der optischen Daten nicht möglich war.

Um Informationen über die Oberflächenzusammensetzung der Dünnschichtmaterialien zu erhalten, wurden mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) mesoporöse CoCr_2O_4 -Dünnschichten auf (100)-orientierten Siliciumsubstraten untersucht. In Abbildung 24a wird ein typisches XPS-Übersichtsspektrum eines bei 650 °C kalziniert CoCr_2O_4 -Dünnschichtmaterials dargestellt. Neben dem schwachen C1s-Signal, wurden ausschließlich Chrom-, Cobalt- und Sauerstoff-Rumpfniveaus beobachtet. Abbildungen 24b–c zeigen XPS-Spektren von Spin-Bahn-aufgespaltenen Co2p- und Cr2p-Regionen. Die zwei Hauptpeaks bei den Bindungsenergien von (796.1 ± 0.05) eV und (780.4 ± 0.05) eV können der Co2p_{1/2}- und Co2p_{3/2}-Linie zugeordnet werden, während die Hauptpeaks bei (585.7 ± 0.05) eV und (576.2 ± 0.05) eV der Cr2p_{1/2}- und Cr2p_{3/2}-Linie entsprechen.^{198, 199} Sowohl die bestimmten Peakpositionen als auch Aufspaltungen der Peaks ($\Delta\text{Cr2p} = 9.5$ eV; $\Delta\text{Co2p} = 15.7$ eV) stimmen bestens mit berichteten Werten für CoCr_2O_4 -Materialien überein.^{198, 199} Daraus kann geschlossen werden, dass die Oxidationszustände von Chrom +3 und für Cobalt +2 betragen.

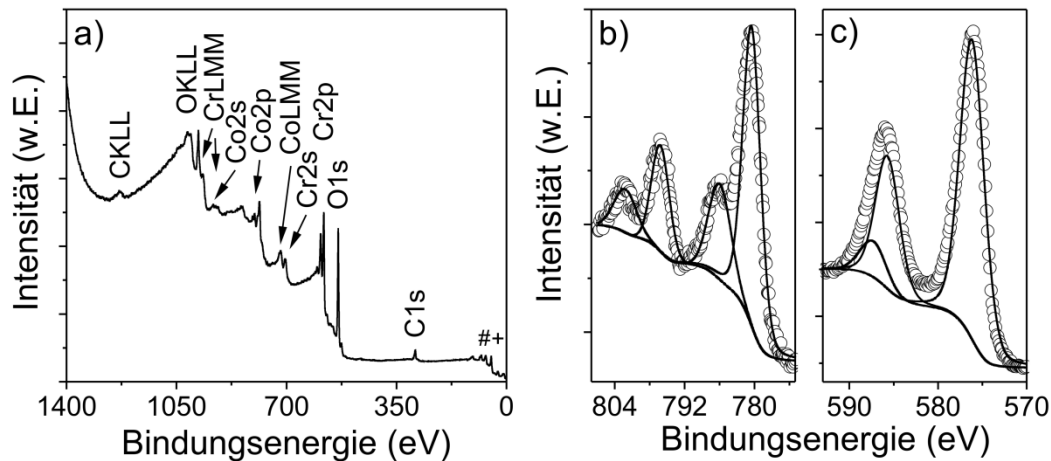


Abb. 24. (a) Typisches XPS-Übersichtsspektrum eines mesoporösen CoCr_2O_4 -Dünnsfilms. Die $\text{Co3s}/\text{Cr3s}/\text{Co3p}/\text{Cr3p}$ - und O2s -Region sind als (#) und (+) gekennzeichnet. Hochauflösende XPS-Messungen der Co2p - (b) und Cr2p -Regionen (c). Die durchgezogenen Linien zeigen angefittete Gauss-Lorentz-Kurven der XPS-Daten nach Untergrundkorrektur mit der Shirley-Methode^{200, 201}.

Ebenso konnte die Präsenz von Satellitenpeaks beobachtet werden. Im Co2p -Spektrum (siehe Abbildung 24b) wurden zwei gut aufgelöste Satellitenpeaks beobachtet, die ca. 6 eV höhere Bindungsenergien besitzen als die entsprechenden Hauptpeaks. Außerdem konnte im Cr2p -Spektrum (siehe Abbildung 24c) ein weiterer Satellitenpeak beobachtet werden, welcher mit der $\text{Cr2p}_{1/2}$ -Linie überlappt und eine um 11 eV höhere Bindungsenergie als die $\text{Cr2p}_{3/2}$ -Linie aufweist. Die Elementaranalyse der CoCr_2O_4 -Dünnsfilme erfolgte über die Integration der jeweiligen Peakflächen der Co2p - und Cr2p -Regionen. Dabei konnte ein Chrom-zu-Cobalt Elementverhältnis von nahezu zwei bestimmt werden. Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass mesoporöse CoCr_2O_4 -Dünnsfilme eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen.

Da sowohl die Röntgenpulverdiffraktometrie als auch die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie für die Detektion von relativ kleinen Mengen an Nebenphasen und Gitterstörungen nur unzureichend empfindlich sind, wurden neben diesen Charakterisierungsmethoden begleitend auch Raman-Studien durchgeführt. Charakteristische Raman-Spektren von mesoporösen CoCr_2O_4 -Dünnsfilmen (Korngröße ~ 10 nm) auf (100)-orientierten Silicium- und Quarz-Substraten sind in Abbildung 25 gezeigt. Gemäß der Gruppentheorie besitzt CoCr_2O_4 , unter Annahme einer defektfreien (normalen) Spinell-Struktur mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m (O_h^7)$, insgesamt fünf Raman-aktive Phononenmoden erster Ordnung, welche über die irreduziblen Darstellung (Symmetrierasse) A_{1g} (1x), E_g (1x) und T_{2g} (3x) klassifiziert sind.²⁰² Die erwarteten Phononenmoden wurden bei 189 cm^{-1} (T_{2g} ; $\delta(\text{Co-O})$), 448 cm^{-1} (E_g ; $\nu_s(\text{Cr-O})$), 536 cm^{-1} (T_{2g} ; $\nu_s(\text{Cr-O}) + \nu_s(\text{Zn-O})$), 583 cm^{-1} (T_{2g} ; $\nu_s(\text{Cr-O})$) und 666 cm^{-1} (A_{1g} ; $\nu_s(\text{Cr-O})$) detektiert und

im Einklang mit experimentellen Daten für einkristalline^{203, 204} und polykristalline²⁰⁵⁻²⁰⁷ CoCr_2O_4 -²⁰³, MgCr_2O_4 -²⁰⁵ und ZnCr_2O_4 -Materialien^{204, 206, 207} zugeordnet.

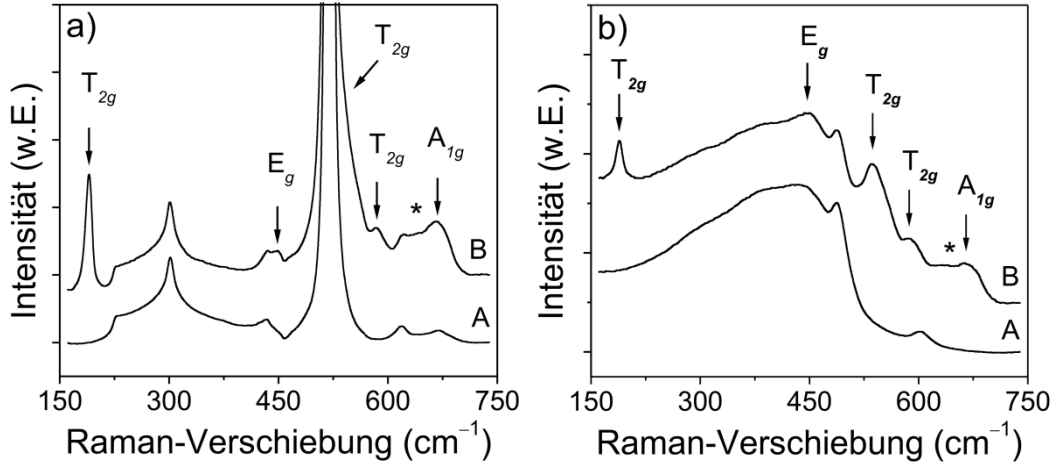


Abb. 25. (a) Raman-Spektren von einem (100)-orientierten Siliciumsubstrat (A) und einem mesoporösem CoCr_2O_4 -Dünnsfilm auf Silicium (B). (b) Raman-Spektren von einem Quarzsubstrat (A) und einem mesoporösem CoCr_2O_4 -Dünnsfilm auf Quarz (B). Das Symbol (*) bei $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ weist auf eine unbekannte Raman-Mode hin.

Neben diesen fünf Raman-Linien wurde eine weitere bei $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, welche durch die Gruppentheorie nicht vorausgesagt wird. Die Präsenz dieser schwachen Raman-Linie kann vermutlich auf eine gering abweichende Kationenverteilung auf den Tetraeder- und Oktaederplätzen zurückgeführt werden (bekannt als „*Antisite*“-Defekt) und wurde bereits von Wang *et al.*²⁰⁶ für ZnCr_2O_4 berichtet. Stanojevic *et al.*²⁰⁷ hingegen führte diese Raman-Linie auf die Anwesenheit von geringen Mengen an Cr^{4+} -Ionen auf Oktaederplätzen zurück. Auf Grundlage der Raman-Untersuchungen kann die Bildung minimaler Mengen an Cr_2O_3 und $\alpha\text{-CrO(OH)}$ praktisch ausgeschlossen werden.²⁰⁸ Die verwendeten Charakterisierungsmethoden (XRD, XPS und Raman-Spektroskopie) zeigen gemeinsam, dass die untersuchten CoCr_2O_4 -Dünnsfilme eine homogene Verteilung auf atomarer Ebene aufweisen.

Abschließend wurden die magnetischen Eigenschaften der CoCr_2O_4 -Dünnsfilme mit einer durchschnittlichen Korngröße von 10 nm mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Die verwendeten diamagnetischen Siliciumsubstrate wurden im magnetischen Feld parallel (H_{\parallel}) und senkrecht (H_{\perp}) zur Filmebene bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Die ermittelte diamagnetische Suszeptibilität, die bei sehr tiefen Temperaturen nur geringfügig abnimmt, beträgt $1.5 \cdot 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ und wurde nach jeder Messung abgezogen. Magnetisierungskurven wurden als Funktion der Temperatur im Bereich von 5–380 K aufgezeichnet. Dazu wurden die Proben zunächst vor der Messung im Nullfeld auf 5 K abgekühlt

(engl. *zero-field-cooled*, ZFC). Nachfolgend wurde in einem schwachen Magnetfeld ($H = 100$ Oe) die Magnetisierungskurve während der darauf folgenden Aufwärmphase registriert. Nach Erreichen der 380 K wurde die Probe unter Beibehaltung des Magnetfeldes erneut auf 5 K abgekühlt (engl. *field-cooled*, FC).

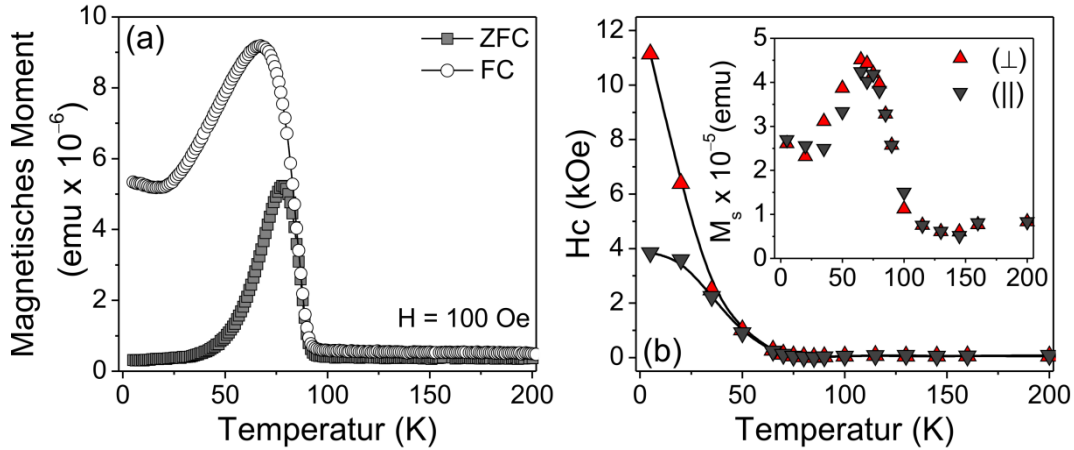


Abb. 26. (a) Gegenüberstellung der ZFC- und FC-Kurven von mesoporösem CoCr_2O_4 im Bereich von 5–200 K. (b) Koerzitivfeldstärke, H_C , als Funktion der Temperatur mit senkrechter (\perp) und paralleler (\parallel) Ausrichtung der Filmebene zum externen Magnetfeld. Im Bildausschnitt wird die Sättigungsmagnetisierung, M_S , in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt.

In Abbildung 26a werden charakteristische ZFC- und FC-Kurven illustriert. Die Daten demonstrieren, dass beide Kurven oberhalb von 80 K schlagartig zusammenfallen. Unterhalb dieser Temperatur kann der Zustand der Irreversibilität mit $M_{\text{ZFC}} < M_{\text{FC}}$ beobachtet werden. Die ZFC-Kurve zeigt im Temperaturbereich zwischen 5 K und 50 K eine schwache spontane Magnetisierung, die oberhalb von 50 K sprunghaft ansteigt und ihr Maximum bei 77 K erreicht. Das Maximum kann der Blockierungstemperatur zugeordnet werden. An diesem Punkt sind alle vorher blockierten („eingefrorenen“) magnetischen Spinmomente in Feldrichtung des externen Feldes ausgerichtet. Oberhalb der Blockierungstemperatur überwindet die thermische Energie die parallele Ausrichtung der Spins und führt bei Erreichen der *Curie*-Temperatur, zu einer statistisch fluktuierenden Anordnung der Spins. Die ermittelte Blockierungstemperatur steht im Einklang mit dokumentierten Ergebnissen für sowohl einkristalline^{209, 210} als auch polykristalline^{211–213} CoCr_2O_4 -Materialien. Im Gegensatz dazu ist die ermittelte *Curie*-Temperatur mit ~ 84 K ungefähr 10 K niedriger als in vergleichbaren Bulk-Materialien.^{209, 211} Die Abweichung kann auf einen Größeneffekt im Nanometerbereich zurückgeführt werden.²¹⁴ Darüber hinaus zeigt das Magnetisierungsverhalten sowohl kurz- als auch langreichweitige magnetische Wechselwirkungen. In Übereinstimmung mit berichteten Untersuchungen weist der Knick in der FC-Kurve bei ~ 24 K auf einen zweiten magnetischen Phasenübergang hin und kann der Spiraltemperatur, T_{Spiral} , zugeordnet werden.^{38, 209, 211} Er markiert den Beginn einer auftretenden Umordnung der Spins innerhalb der magnetischen Domänen und führt zu einer spiral-

förmigen Ausrichtung der Momente.²⁰⁹ Der ermittelte Wert ist im Vergleich zu einkristallinem CoCr_2O_4 ($T_{\text{Spiral}} = 26 \text{ K}$) nur geringfügig tiefer.^{209, 210} Es sei kurz erwähnt, dass die spiralförmige Ordnung der Spins eine elektrische Polarisation hervorruft. Dementsprechend existieren unterhalb T_{Spiral} zugleich ferroelektrische und ferrimagnetische Ordnungen.³⁸ Die Koerzitivfeldstärke und die Sättigungsmagnetisierung wurden über mehrere temperaturabhängige Experimente zwischen 5 K und 200 K mit senkrechter und paralleler Ausrichtung der Filmebene zum externen Feld ermittelt (siehe Abbildung 26b).

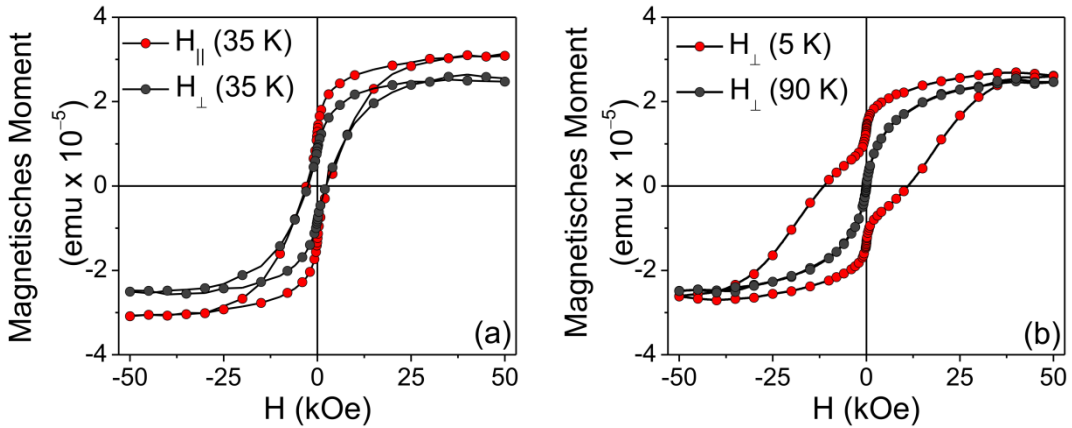


Abb. 27. Magnetisierungskurven von mesoporösen CoCr_2O_4 -Dünnschichten bei 35 K in paralleler und senkrechter Richtung zum Magnetfeld (a) sowie bei 5 K und 90 K in senkrechter Richtung (b).

In Abbildung 27 sind repräsentative, winkelabhängige Magnetisierungskurven bei 5 K, 35 K und 90 K dargestellt. Die Magnetisierungskurven weisen unterhalb der Curie-Temperatur eine charakteristische Hystereseschleife auf und zeigen das typische Verhalten eines weichen Ferrimagneten. Im Gegensatz dazu stellt die Magnetisierungskurve bei 90 K das Verhalten eines Paramagneten ($H_C = 0$) dar. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Orientierung der Dünnschichten bei Temperaturen oberhalb der Spiraltemperatur keinen Einfluss auf die Koerzitivfeldstärke hat. Unterhalb der Spiraltemperatur hingegen ist die Koerzitivfeldstärke in senkrechter Richtung zur Filmebene erheblich größer als in paralleler Richtung (siehe Abbildung 26b). Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, dass sich die mesoporöse Morphologie der CoCr_2O_4 -Dünnschichten stabilisierend auf die Magnetisierungskomponente in orthogonaler Richtung auswirkt. Diese Anomalie kann durch eine Gitterkontraktion in senkrechter Richtung zur Filmebene (siehe Abbildung 20) erklärt werden und führt zu einer spannungsinduzierten Anisotropie. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für mesoporöse CoFe_2O_4 -Dünnschichten berichtet.¹⁸⁰ Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die untersuchten CoCr_2O_4 -Dünnschichten alle magnetischen Merkmale der vergleichbaren Bulk-Materialien aufweisen und nur die Curie-Temperatur geringfügig niedriger ist.

6.2 In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung der hergestellten mesoporösen Cadmiumferrit-Dünnschichten erläutert. Einleitend werden WAXS-Experimente vorgestellt, um eine Auskunft über die Korngröße der CdFe_2O_4 -Dünnschichten zu erhalten. In Abbildung 28 werden Röntgendiffraktogramme bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen illustriert.

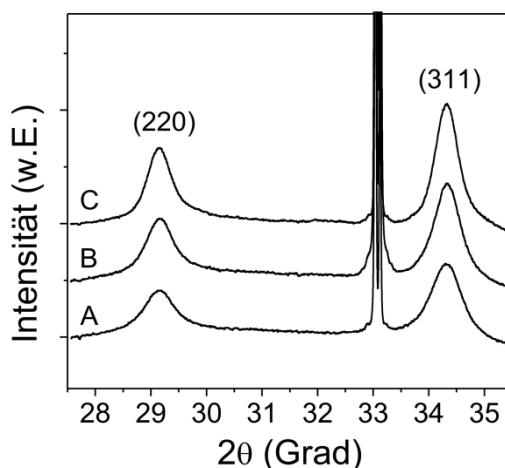


Abb. 28. Röntgendiffraktogramme von mesoporösen CdFe_2O_4 -Dünnschichten. Die CdFe_2O_4 -Proben wurden bei 600 °C (A), 650 °C (B) und 700 °C (C) kalzinieren. Der ausgeprägte Peak bei $2\theta = 33^\circ$ stammt vom verwendeten Siliciumsubstrat.

Die Kristallisation der anfangs amorphen Proben beginnt bei ungefähr 600 °C (Heizrate 10 °C/min). Die kristalline Domänenengröße wurde nach der thermischen Behandlung aus der integralen Breite des (311)-Reflexes über die Scherrer-Gleichung bestimmt. Die anfängliche Korngröße beträgt 12 nm und erhöht sich bei 700 °C auf 16 nm unter Erhalt der mesoporösen Struktur (siehe Abbildung 29). Darüber hinaus zeigen die Untersuchungen, dass zu Beginn der Kristallisation keine intermediäre Phasen wie Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS-Karte Nr. 1-073-0603), oder Maghemit, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS-Karte Nr. 39-1346), im eisenreichen Cd-Fe System auftreten. Die Bildung von Montepsonit, CdO (JCPDS-Karte Nr. 5-0640), wurde ebenfalls nicht beobachtet. Die Reflex-Positionen in den Röntgendiffraktogrammen stimmen in guter Näherung mit der JCPDS-Karte Nr. 22-1063 für CdFe_2O_4 überein.

Zur Veranschaulichung der CdFe_2O_4 -Dünnschichtstruktur wurden Mikroskopietechniken wie REM und TEM eingesetzt. In Abbildung 29 sind REM- und TEM-Aufnahmen von Proben gezeigt, die bei 600 °C und 700 °C kalzinieren wurden. Die Ansicht in den Abbildungen 29a–c zeigt rissfreie und wohldefinierte kubische Porennetzwerke mit hexagonalen Oberflächen. Die Poren sind an der Oberfläche geöffnet und weisen einen Wanddicke von etwa 14–16 nm auf. In den Abbildungen 29e–g ist zu sehen, dass bei Temperaturen um 700 °C Sintereffekte auftreten, die zu einer Umstrukturierung der Porenstruktur führt. Das Elektronenbeugungsbild in Abbildung 29d zeigt schwach ausgeprägte Debye-Scherrer-

Ringe, die für wahllos verteilte Kristallite typisch sind. Die berechneten Gitterabstände sind in Übereinstimmung mit der JCPDS-Karte Nr. 22-1063 für CdFe_2O_4 und bestätigen die Spinell-Struktur.

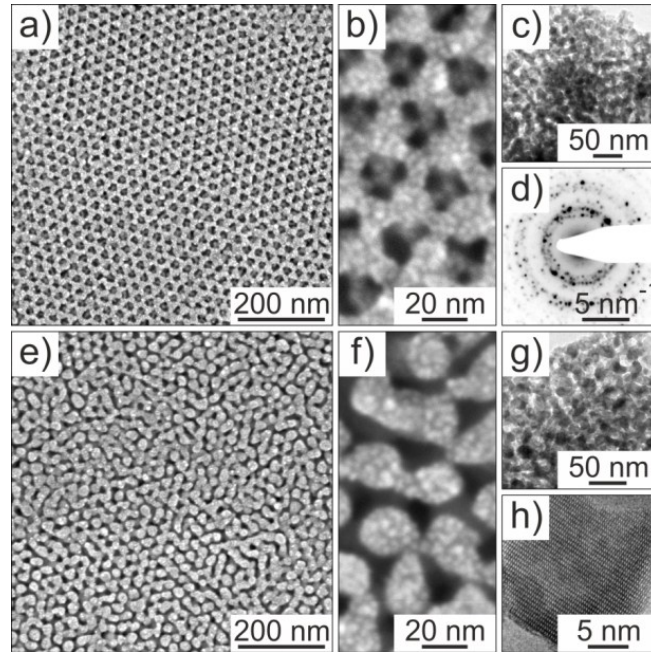


Abb. 29. Morphologie von mesoporösen CdFe_2O_4 -Dünnschichten, welche bei 600 °C (a–d) bzw. 700 °C (e–h) kalziniert wurden. REM-Aufnahmen der Oberflächen sind in (a,b) und (e,f) dargestellt. (c,g) TEM-Aufnahmen. (d) SAED-Aufnahme. (h) In dieser TEM-Aufnahme sind die (331)-Netzebenen zu erkennen.

Im Anschluss an die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die optischen Eigenschaften der CdFe_2O_4 -Dünnschichten mittels Absorptionsspektroskopie untersucht. Aufgrund der Sensitivität dieser Untersuchungsmethode ist es möglich, Informationen über die Koordinationssphäre und Oxidationsstufe der Fe^{3+} -Ionen in der Spinell-Struktur zu erhalten. Die untersuchten CdFe_2O_4 -Proben besitzen eine Korngröße von ~ 14 nm, die Schichtdicke beträgt (130 ± 5) nm. Mesoporöse CdFe_2O_4 -Dünnschichten zeigen eine charakteristische gelb-orange Farbe, während das Bulkmaterial eine braune Farbe aufweist. Im Absorptionsspektrum (siehe Abbildung 30a) sind zwei Maxima bei ungefähr 505 nm (~ 2.46 eV) und 435 nm (~ 2.85 eV) zu erkennen, die blaugrünem bzw. indigoblauem Licht entsprechen. Diese Maxima können LMCT-Übergängen von $\text{O}^{2-}(2p)$ zu $\text{Fe}^{3+}(3d)$ Orbitalen zugeordnet werden.¹⁹⁷ Generell finden nur im infraroten Spektralbereich $d-d$ -Übergänge von Fe^{3+} -Ionen in Eisen-Spinellen statt. In Abbildung 30b sind Auftragungen für direkte und indirekte optische Übergänge illustriert.

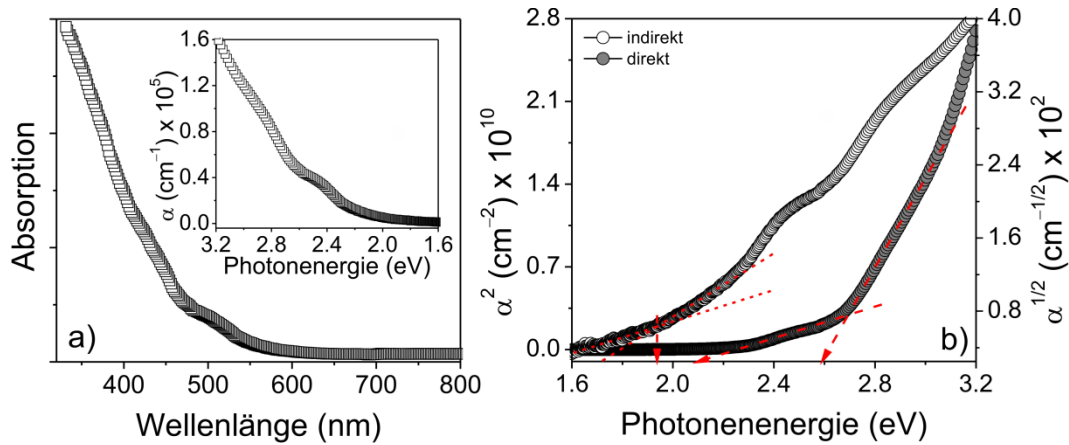


Abb. 30. (a) Absorptionsspektrum eines mesoporösen CdFe_2O_4 -Dünnsfilms auf Quarz. Im Bildausschnitt wird der Absorptionskoeffizient als Funktion der Photonenenergie dargestellt. (b) Auftragungen von direkten und indirekten optischen Übergängen.

Mittels der grafischen Auftragung von $\alpha^{1/n}$ gegen die $h\nu$ konnte durch Extrapolation des linearen Teils der Kurve auf die Abszisse eine indirekte Bandlücke bei $E_g = (1.95 \pm 0.05) \text{ eV}$ ($\sim 636 \text{ nm}$) sowie eine direkte Bandlücke bei $E_g = (2.1 \pm 0.05) \text{ eV}$ ($\sim 590 \text{ nm}$) ermittelt werden. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit experimentell bestimmten Daten für polykristalline CdFe_2O_4 -²¹⁵ und nanokristalline ZnFe_2O_4 -Materialien²¹⁶. Cheng *et al.*^{217, 218} konnte mittels Dichtefunktionalrechnungen eine ähnliche Bandlückenenergie bei ungefähr 2 eV ($\sim 620 \text{ nm}$) bestimmen, was sich hervorragend mit den ermittelten Werten deckt. Die letztgenannten optischen Übergänge stellen LMCT-Übergänge von Fe^{3+} -Ionen auf Oktaederplätzen dar.¹⁹⁷ Darüber hinaus wurde ein weiterer sehr intensiver direkter optischer Übergang bei ungefähr 2.6 eV ($\sim 477 \text{ nm}$) beobachtet. Dieser weist auf einen LMCT-Übergang von Fe^{3+} -Ionen auf Tetraederplätze hin und ist charakteristisch für Eisen-Spinelle mit inverser Struktur.¹⁹⁷ Chinnasamy *et al.*²¹⁹ konnte mithilfe von Mössbauer-Spektroskopie zeigen, dass nanostrukturierte CdFe_2O_4 -Pulver ebenfalls eine invertierte Spinell-Struktur besitzen. Auf Grundlage dieser Untersuchungen kann festgestellt werden, dass mesoporöse CdFe_2O_4 -Dünnsfilme ebenfalls eine invertierte Spinell-Struktur aufweisen.

Für die Ermittlung von Festkörperdefekten und Fremdphasen in Materialien im sub-40 nm-Bereich eignet sich die sensitive Raman-Spektroskopie. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Raman-Studien durchgeführt. Raman-Spektren von CdFe_2O_4 -Dünnsfilmen mit einer Korngröße von $\sim 14 \text{ nm}$ auf (100)-orientierten Silicium- und Quarzsubstraten sind in Abbildung 31 illustriert. Entsprechend der Gruppentheorie besitzt CdFe_2O_4 , unter Annahme einer fehlerfreien normalen Spinell-Struktur mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (O_h^7), insgesamt 5 Raman-aktive Phononenmoden erster Ordnung, welche über die Symmetrierasse A_{1g} (1x), E_g (1x) und T_{2g} (3x) klassifiziert sind.²⁰²

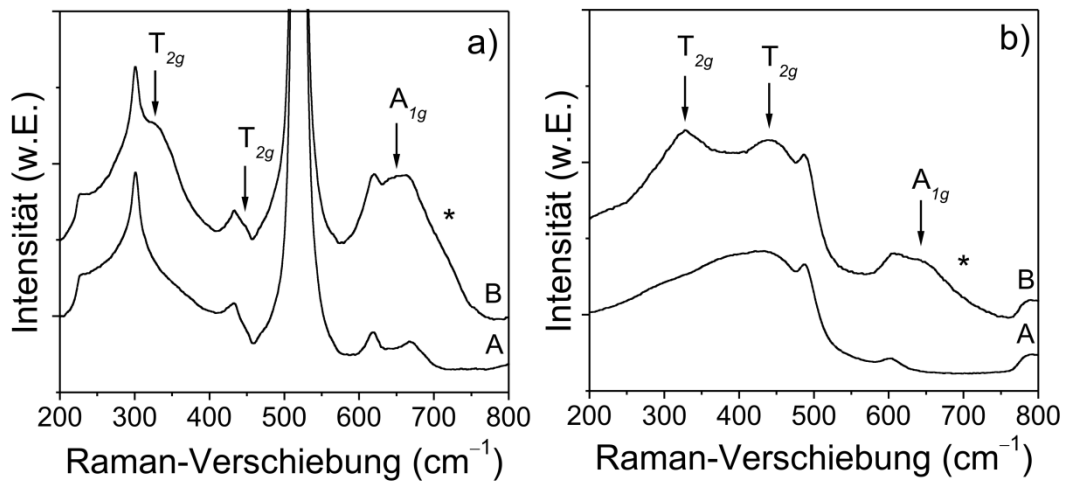


Abb. 31. (a) Raman-Spektren von einem (100)-orientierten Siliciumsubstrat (A) und einem mesoporösem CdFe_2O_4 -Dünnsfilm auf Silicium (B). (b) Raman-Spektren von einem Quarzsubstrat (A) und einem mesoporösem CdFe_2O_4 -Dünnsfilm auf Quarz (B). Das Symbol (*) bei $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ stellt eine unbekannte Raman-Mode dar.

Insgesamt konnten drei Phononenmoden im Frequenzbereich zwischen $200\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ bei ungefähr 325 cm^{-1} (T_{2g}), 445 cm^{-1} (T_{2g}) und 648 cm^{-1} (A_{1g}) beobachtet werden. Diese Raman-Linien wurden in Übereinstimmung mit dokumentierten Daten für sowohl einkristalline²²⁰ als auch nanokristalline^{221, 222} ZnFe_2O_4 -Materialien zugeordnet. Das Fehlen der Phononenmoden E_{2g} und T_{2g} im Frequenzbereich zwischen $200\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ kann darauf zurückgeführt werden, dass diese Raman-Linien generell nur eine schwache Intensität besitzen.²²⁰ Ebenso kann eine vorliegende Invertierung der Spinell-Struktur zur Maskierung der Raman-Linien führen.²²² Die Raman-Linie bei $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$, welche durch die Gruppentheorie nicht vorausgesagt wird, kann am wahrscheinlichsten auf eine Kationenfehlordnung zurückgeführt werden. Das bedeutet vereinfacht, dass Fe^{3+} - und Cd^{2+} -Ionen zu einem gewissen Anteil die „falschen“ Gitterplätze besetzen. Diese Beobachtung wurde bereits in den absorptionsspektroskopischen Untersuchungen gemacht. Ebenfalls zeigen Raman-Daten von Wang *et al.* für MgFe_2O_4 , der eine Kationenverteilung von $(\text{Mg}_{0.21}\text{Fe}_{0.79})_{\text{Tetr.}}[\text{Mg}_{0.79}\text{Fe}_{1.21}]_{\text{Okt.}}\text{O}_4$ aufweist, zwei nahezu identische Raman-Linien im Frequenzbereich zwischen $600\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$.²²³ Die Anwesenheit von Phasen wie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ²²⁴, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ²²⁵ oder CdO ²²⁶ können auf Basis der Raman-Untersuchungen ausgeschlossen werden.

Um den Grad der Kationenfehlordnung in mesoporösem CdFe_2O_4 zu bestimmen, wurden zusätzlich XPS-Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 32a wird ein repräsentatives XPS-Übersichtsspektrum eines bei 650 °C kalzinierten Dünnsfilms dargestellt. Neben dem schwachen C1s-Signal wurden ausschließlich Cadmium-, Eisen- und Sauerstoff-Rumpfniveaus beobachtet. In Abbildung 32b wird ein zugehöriges XPS-Spektrum der Fe2p-Region im Detail gezeigt.

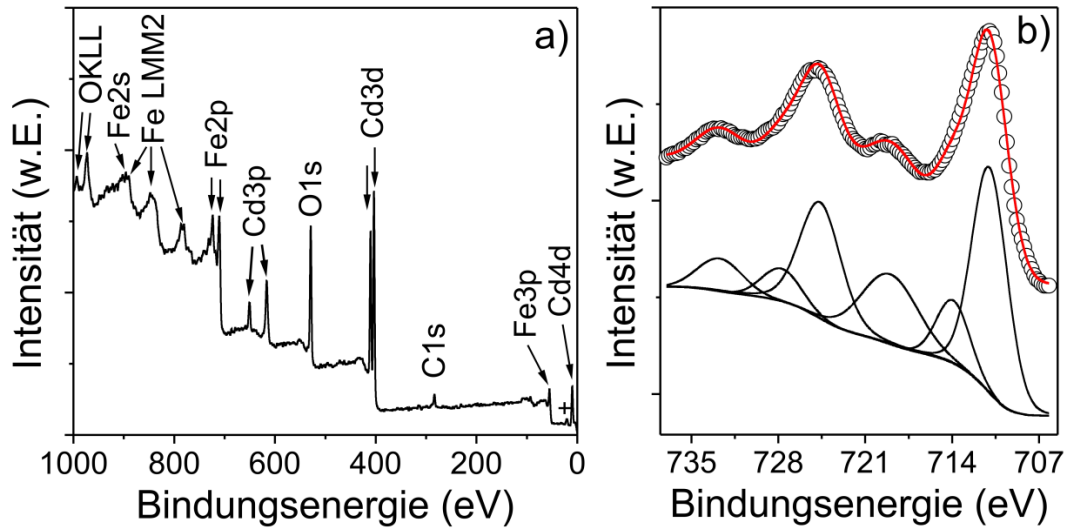


Abb. 32. (a) Typisches XPS-Übersichtsspektrum eines mesoporösem CdFe_2O_4 -Dünnsfilms. Die $\text{O}2\text{s}$ -Region ist als (+) gekennzeichnet. (b) Hochauflösende XPS-Messung der $\text{Fe}2\text{p}$ -Region. Die durchgezogenen Linien zeigen angefitzte Gauss-Lorentz-Kurven der experimentellen Daten (offene Kreise) nach Untergrundkorrektur mit der Shirley-Methode^{200, 201}. Die rote Linie entspricht der Summe der Kurvenanpassungen.

Die schwache Asymmetrie der $\text{Fe}2\text{p}$ -Linien, die bei höheren Bindungsenergien auftritt, ist ein weiterer Beweis dafür, dass die Spinell-Struktur invertiert ist. Die Hauptpeaks bei den Bindungsenergien von $(711.0 \pm 0.05) \text{ eV}$ und $(724.6 \pm 0.05) \text{ eV}$ entsprechen jeweils der $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ - und $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$ -Linie und stammen von Fe^{3+} -Ionen auf Oktaederplätzen ($\text{Fe}_{\text{Okt.}}^{3+}$). Die verbleibenden Peaks bei $(713.9 \pm 0.05) \text{ eV}$ und $(727.7 \pm 0.05) \text{ eV}$ können Fe^{3+} -Ionen auf Tetraederplätzen ($\text{Fe}_{\text{Tetr.}}^{3+}$) zugeordnet werden.²²⁷ Ebenfalls konnten zwei Satellitenpeaks bei $(719.0 \pm 0.05) \text{ eV}$ und $(732.7 \pm 0.05) \text{ eV}$ identifiziert werden, die charakteristisch für Eisen im Oxidationszustand +3 sind.²²⁸ Das Peakflächenverhältnis zwischen $\text{Fe}_{\text{Okt.}}^{3+}$ und $\text{Fe}_{\text{Tetr.}}^{3+}$ beträgt für die $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ - und $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$ -Linie jeweils 4:1, so dass eine Kationenverteilung von $(\text{Cd}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_{\text{Tetr.}}[\text{Cd}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}]_{\text{Okt.}}\text{O}_4$ (äquivalent zu $\lambda = 0.4$) resultiert.

Im defektfreien Zustand besitzt CdFe_2O_4 eine normale Spinell-Struktur²²⁹ und gehört zur Gruppe der Antiferromagnete ($T_N = 10 \text{ K}$)³⁵. Eine Kationenfehlordnung im Kristallgitter sollte zwangsläufig zu ferrimagnetischen Ordnungen führen. Zur Überprüfung der Annahme wurden weitere Experimente mittels SQUID-Magnetometrie durchgeführt. In Abbildung 33 sind ZFC-, FC- und winkelabhängige Magnetisierungskurven gezeigt.

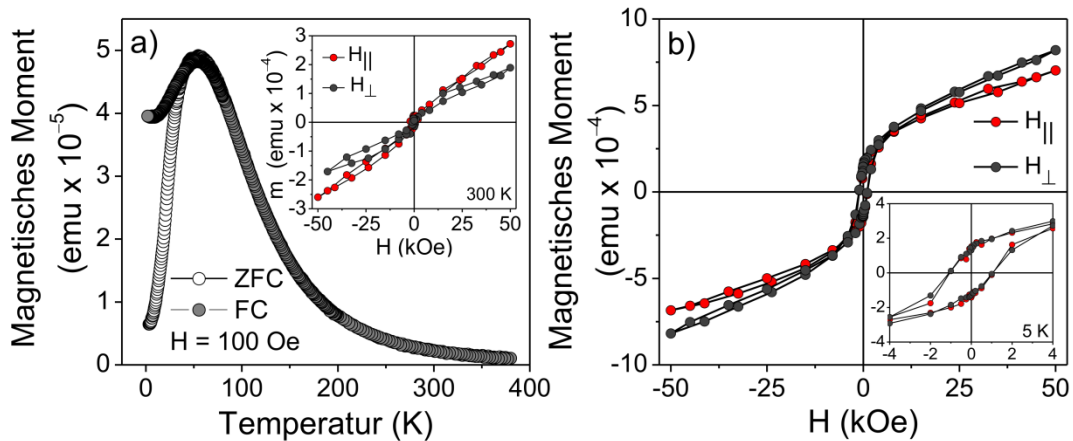


Abb. 33. (a) Gegenüberstellung der ZFC- und FC-Kurven von mesoporösen CdFe_2O_4 -Proben (Korngröße ~ 14 nm) im Bereich zwischen 5–380 K. Im Bildausschnitt werden Magnetisierungskurven bei Raumtemperatur sowie in (b) bei 5 K mit senkrechter (\perp) und paralleler (\parallel) Ausrichtung der Filmebene zum externen Magnetfeld gezeigt.

Insgesamt sind vier charakteristische Merkmale der ZFC- und FC-Kurven erkennbar. (1) Beide Kurven zeigen gemeinsam eine spontane Magnetisierung, die bei ~ 54 K ihr Maximum erreicht und der Blockierungstemperatur zuzuordnen ist. (2) Unterhalb dieser Temperatur tritt der Zustand der Irreversibilität mit $M_{\text{ZFC}} < M_{\text{FC}}$ auf. (3) Diese Merkmale sind typisch dafür, dass sowohl kurz- als auch langreichweitige ferrimagnetische Ordnungen existieren. (4) Das breite Maximum der ZFC-Kurve ist typisch für Spin-Glas-Verhalten. Dieses Verhalten ist durch willkürlich eingefrorener „frustrierter“ Spins gekennzeichnet.²³⁰ Der Phasenübergang von ferrimagnetisch zu paramagnetisch befindet sich außerhalb des Messbereichs. Unter Berücksichtigung des Curie-artigen Verlaufs der Magnetisierungskurve bei hohen Temperaturen kann eine Curie-Temperatur von etwa $T_C = 420\text{--}450$ K erwartet werden. In Abbildung 33b sowie im Bildausschnitt 33a sind winkelabhängige Magnetisierungskurven bei 5 K und 300 K dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Magnetisierung in einem Feld von $H = 50$ kOe noch nicht vollständig gesättigt ist. Die Magnetisierungskurve bei 5 K zeigt eine Hysterese, was ein klarer Nachweis für Ferrimagnetismus ist. Des Weiteren besitzt die Orientierung des Films keinen Einfluss auf die Koerzitivfeldstärke, die jeweils moderate 1100 Oe beträgt. Bei 300 K und kurz vor der Blockierungstemperatur ist die Koerzitivfeldstärke vernachlässigbar, aber nicht Null. Dies ist typisch für superparamagnetisches Verhalten. Abschließend kann festgestellt werden, dass im Gegensatz zum paramagnetischen Bulk-Material, die mesoporösen CdFe_2O_4 -Dünnsfilme bei tiefen Temperaturen ferrimagnetisch sind. Der Magnetismus kann primär auf eine invertierte Kationenverteilung zurückgeführt werden.

6.3 In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung der hergestellten mesoporösen Granat-Materialien Yttrium-Eisen-Granat, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG), Gadolinium-Eisen-Granat, $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (GdIG), Terbium-Eisen-Granat, $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (TbIG) und Dysprosium-Eisen-Granat, $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (DyIG) erläutert.

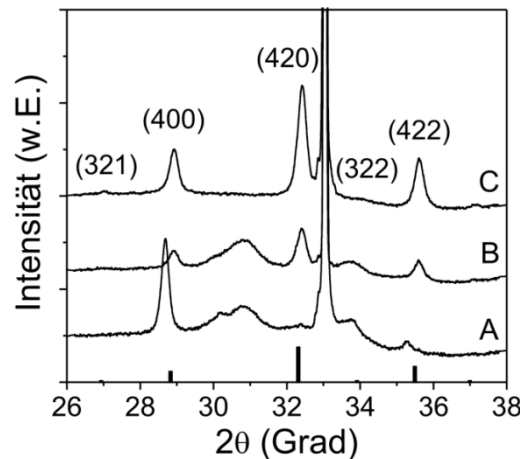


Abb. 34. Röntgendiffraktogramme von mesoporösen YIG-Dünnschichten, welche bei 800 °C (A), 850 °C (B) und 900 °C (C) kalziniert wurden. Das Liniendiagramm stellt die Beugungsreflexe der JCPDS-Karte Nr. 43-0507 für YIG dar. Der ausgeprägte Reflex bei $2\theta = 33^\circ$ stammt vom verwendeten Siliciumsubstrat.

Einleitend werden WAXS-Experimente vorgestellt, um das Kristallisationsverhalten der Eisen-Granate zu veranschaulichen. In Abbildung 34 sind Röntgendiffraktogramme von YIG-Proben dargestellt, die zwischen 800 °C und 900 °C kalziniert wurden. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich während der Kristallisation verschiedene intermediäre Phasen bilden. Die Reflex-Positionen im Röntgendiffraktogramm bei 900 °C sind in Übereinstimmung mit der JCPDS-Karte Nr. 43-0507 für YIG. Allerdings gehören die Reflex-Positionen bei $2\theta \approx 28.7^\circ$, 30.2° , 30.8° , 33.7° und 35.3° bei 800 °C und 850 °C nicht zum YIG. Die Bildung binärer Metalloxide wie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS Karte Nr. 1-073-0603) oder Yttriumsesquioxid, Y_2O_3 (JCPDS Karte Nr. 43-0661), kann allerdings ausgeschlossen werden. Neben dem thermodynamisch bevorzugten YIG existiert im quasi-binären $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -System^{92, 231-233} auch das $o\text{-YFeO}_3$. Jedoch stimmen die beobachteten Reflex-Positionen nicht mit $o\text{-YFeO}_3$ (JCPDS Karte Nr. 39-1489) überein. Daraus kann gefolgert werden, dass sich das Kristallisationsverhalten von nanokristallinem YIG von der Bulkphase unterscheidet und ternäre Übergangsphasen gebildet werden. Die breite Reflex-Position bei $2\theta \approx 30.8^\circ$ kann dem $h\text{-YFeO}_3$ zugeordnet werden.¹⁴⁸ Die verbleibenden Reflexe gehören aber nicht zu dieser Übergangsphase. Erst kürzlich ist von einer neuen Verbindungs-kategorie, den Lanthanoid-basierten Ferriten, Ln_3FeO_6 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$)²³⁴ berichtet worden, die im $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -System nicht bekannt sind. Diese Verbindungen sind isostrukturell mit den Yttrium- und Lanthanoid-Gallaten Ln_3GaO_6

(Ln = Nd–Er, Y).^{235, 236} Die Bildung von „Y₃FeO₆“ kann jedoch aufgrund der Röntgenbeugungs-Daten von Y₃GaO₆²³⁶ kategorisch ausgeschlossen werden. Über das Kristallisationsverhalten von nanokristallinem Y₃Al₅O₁₂ ist bekannt, dass dieser Aluminium-Granat über Y₄Al₂O₉ und *h*-YAlO₃ kristallisiert.²³⁷⁻²³⁹ In diesem Zusammenhang konnten Popava *et al.*²⁴⁰ im Y₂O₃-Ga₂O₃-Phasendiagramm neben Y₃Ga₅O₁₂ ebenfalls Y₄Ga₂O₉ nachweisen, welches nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich existiert. Die Reflex-Positionen und Intensitäten bei $2\theta = 28.7^\circ, 30.2^\circ, 33.8^\circ$ und 35.3° stimmen mit berichteten Daten für Y₄Ga₂O₉²⁴⁰ und Ln₄Ga₂O₉ (Ln = Nd, Sm)²⁴¹ überein. Folglich kann auf die Bildung von Y₄Fe₂O₉ geschlossen werden, welches sich bei 800 °C bildet. Die Korngröße von YIG beträgt ~30 nm nach der Kalzinierung bei 900 °C (Heizrate 10 °C/min). Dieser Wert wurde aus der integralen Breite des (420)-Reflexes mittels der Scherrer-Gleichung^{178, 179} berechnet.

Die eingangs erwähnten GdIG, TbIG und DyIG besitzen ein ähnliches Kristallisationsverhalten. Die Kristallisation der Granate (siehe Abbildung 35) beginnt bei annähernd 810 °C. Interessanterweise kristallisieren die letztgenannten Granate ebenfalls über das entsprechende *h*-SEFeO₃ (SE = Gd, Tb, Dy). Diese besitzen zwei ausgeprägte Reflex-Positionen zwischen $2\theta = 14\text{--}16^\circ$ [(002)-Reflex] und $2\theta = 30\text{--}32^\circ$ [(004)-Reflex].¹⁵¹ Weitere Übergangsphasen wie SE₄Fe₂O₉, SE₂O₃ oder Fe₂O₃ wurden nicht beobachtet. Die Phasenumwandlung der *h*-SEFeO₃ in die Granat-Phase tritt bei Temperaturen größer 810 °C auf, was mit einem Wachstum der Korngröße verbunden ist. Diese beträgt nach der Kalzinierung bei 830 °C, 840 °C und 850 °C für GdIG (JCPDS Karte Nr. 1-072-0141), TbIG (JCPDS Karte Nr. 1-071-0697) und DyIG (JCPDS Karte Nr. 23-0237) jeweils 24 nm, 23 nm und 26 nm. Die Berechnung erfolgte wie für YIG.

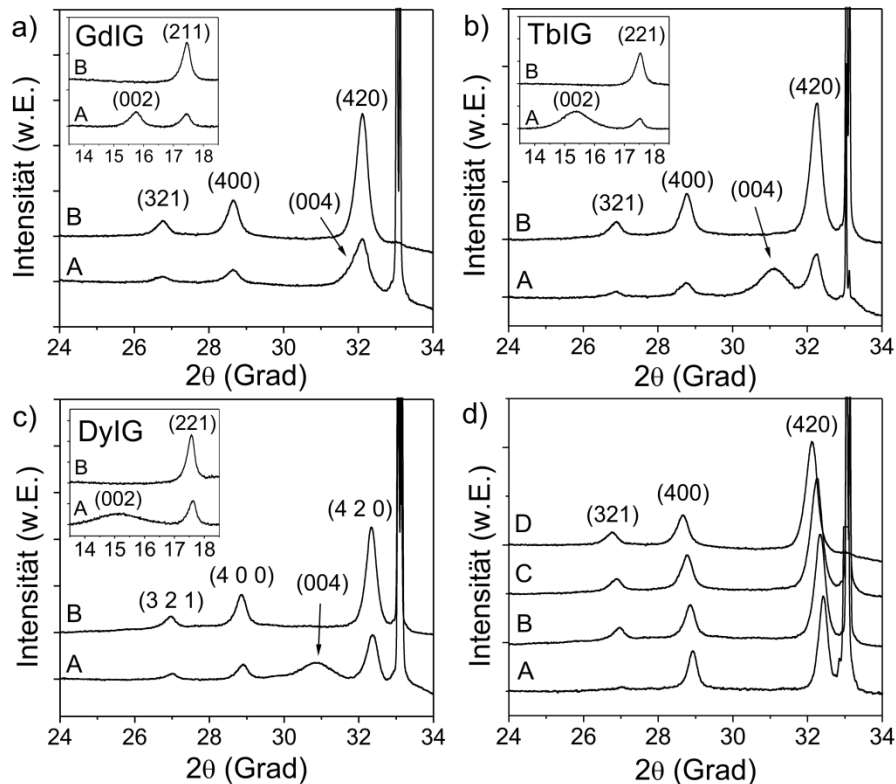


Abb. 35. Röntgendiffraktogramme von mesoporösen GdIG- (a), TbIG- (b) und DyIG-Dünnschichten (c). Der ausgeprägte Peak bei $2\theta = 33^\circ$ stammt vom verwendeten Siliciumsubstrat. In den Bildausschnitten wird jeweils der Bereich zwischen $2\theta = 13.5\text{--}18.5^\circ$ gezeigt. Die GdIG-Proben wurden bei 810°C (A) und 830°C (B) kalziniert, TbIG-Proben bei 810°C (A) und 840°C (B) sowie DyIG-Proben bei 820°C (A) und 860°C (B). (d) Gegenüberstellung von YIG (A), DyIG (B), TbIG (C) und GdIG (D).

Zur Charakterisierung und Darstellung der Granat-Porennetzwerke wurden raster- und transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 36 werden REM- und TEM-Aufnahmen der hergestellten Granat-Dünnschichten illustriert. Die Aufnahmen zeigen für alle Materialien verzerrte, wabenförmige Porennetzwerke, die sich gleichmäßig über den gesamten Dünnschichtbereich erstrecken. Risse sind an den Oberflächen der Dünnschichten nicht zu erkennen. Die Poren sind an der Film-Luft-Grenzfläche offen, die Wanddicke der deformierten („verbogenen“) Porenstruktur liegt in etwa bei $14\text{--}23\text{ nm}$. Im Bildausschnitt von Abbildung 36 (a,d,g,j) werden Elektronenbeugungsbilder der Granate gezeigt. Diese weisen Debye-Scherrer-Ringe auf, was ein Indiz für polykristalline Materialien ist. Die bestimmten Gitterabstände sind im Einklang mit den oben genannten JCPDS-Karten.

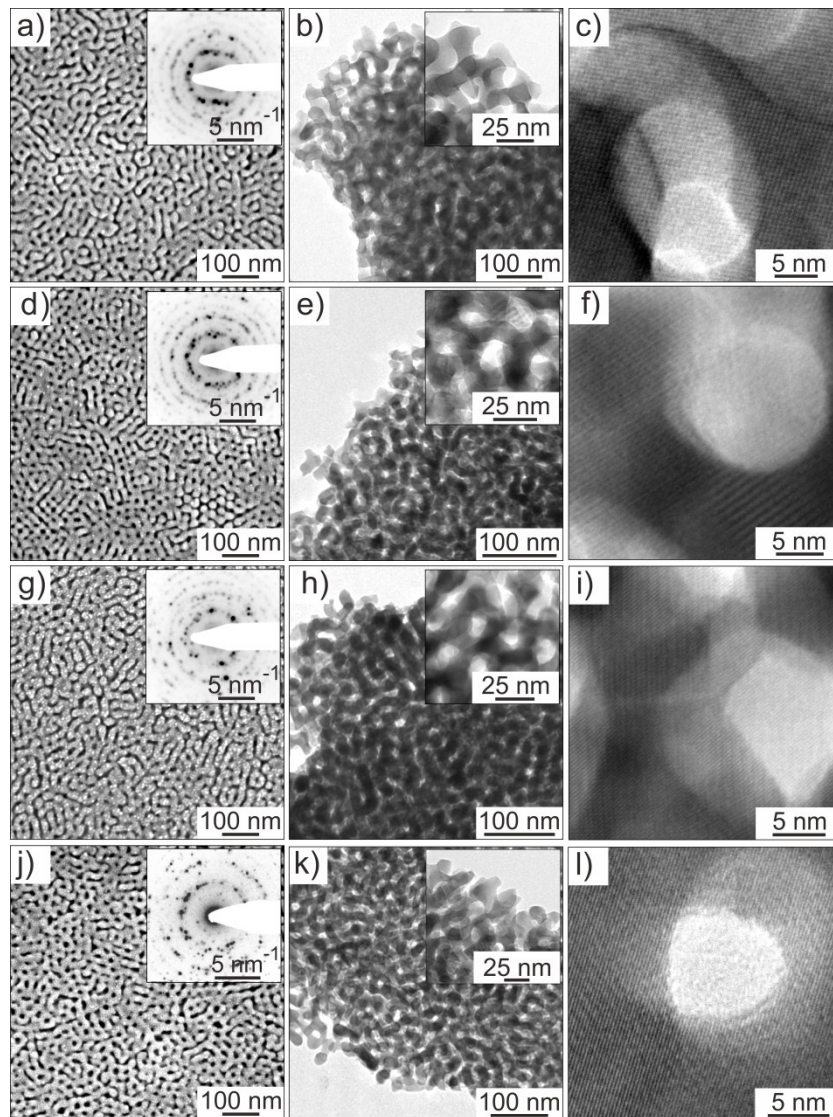


Abb. 36. Morphologie von mesoporösen GdIG- (a–c), TbIG- (d–f), (DyIG (g–i) und YIG-Dünnschichten (j–l), die bei 830 °C, 840 °C, 850 °C und 900 °C kalziniert wurden. (a,d,g,j) REM-Aufnahmen von der Oberfläche. In den Bildausschnitten wird jeweils die entsprechende SAED-Aufnahme illustriert. (b,e,h,k) TEM-Aufnahmen in geringer und hoher Vergrößerung. (c,f,i,l) Hochauflösende TEM-Aufnahmen. (l) In dieser Aufnahme sind die (420)-Netzebenen von YIG erkennbar.

Um weitere Informationen über die dreidimensionale Struktur der Granat-Dünnschichten zu erhalten, wurden neben den elektronenmikroskopischen Untersuchungen zusätzlich GISAXS-Experimente exemplarisch für einen ~150 nm dicken YIG-Dünnschicht durchgeführt. In Abbildung 37 werden GISAXS-Aufnahmen bei einem Einfallswinkel von $\beta = 0.2^\circ$ für amorphe (300 °C) und kristalline (900 °C) Porennetzwerke illustriert. Die Probe mit amorphen Wänden

erzeugt ausgeprägte Beugungsmuster, die charakteristisch für kubisch-flächenzentrierte Porenstrukturen mit (111)-Orientierung sind. Die elliptische Form der Beugungsmuster kann durch eine Gitterkontraktion der kubischen Porenstruktur senkrecht zur Ebene des Substrates erklärt werden. Die Kontraktion in der x,y -Ebene ist dagegen sehr gering, da der Dünnsfilm am Substrat gebunden ist. Anhand der relativen Lage der (111)-Streumaxima lässt sich eine Volumenabnahme der Filmdicke bei 300 °C von ca. 65 % feststellen. Bei höheren Temperaturen tritt keine weitere Kontraktion auf. Das Schrumpfverhalten bis 300 °C kann auf die Zersetzung der verwendeten Metalloxid-Präkursoren (hydrolysierte Metallnitrates) zurückgeführt werden, die sich während der thermischen Behandlung zu Wasser und NO_x zersetzen.^{187, 242} Nach der Temperaturbehandlung bei 900 °C sind erhebliche Intensitätsverluste der Streumaxima senkrecht zur Filmebene zu beobachten. Der Intensitätsverlust kann durch die geringe Anzahl der sich wiederholenden Struktureinheiten (ungefähr 9–11) senkrecht zum Substrat erklärt werden. Ebenfalls führen Umstrukturierungseffekte während der Kristallisation zu einer beträchtlichen Porendeformation (siehe REM- und TEM-Aufnahmen in den Abbildungen 36j und 36k).

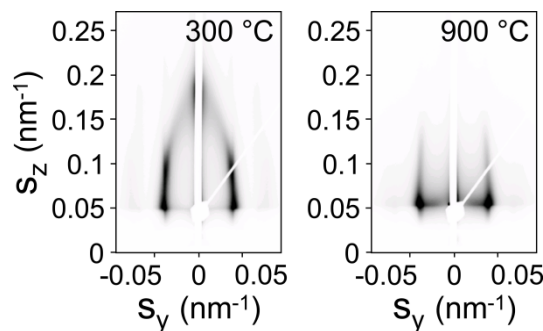


Abb. 37. *Ex-situ* GISAXS-Daten von mesoporösen YIG-Dünnsfilmen mit amorphen (300 °C) und kristallinen Porenwänden (900 °C). Die Beugungsmuster wurden bei einem Einfallswinkel von $\beta = 0.2^\circ$ aufgezeichnet und zeigen die Entwicklung eines verzerrten kubischen Porennetzwerkes nach der thermischen Behandlung.

Um Erkenntnisse über die optischen Eigenschaften der Eisen-Granate zu gewinnen, wurden ebenfalls absorptionsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Einleitend werden die Absorptionseigenschaften von mikrokristallinen YIG vorgestellt und darauffolgend mit mesoporösen YIG verglichen. Einkristallines YIG besitzt insgesamt zehn Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich. Diese sind bei 687 nm (~ 1.80 eV), 620 nm (~ 2.00 eV), 592 nm (~ 2.09 eV), 512 nm (~ 2.42 eV), 483 nm (~ 2.57 eV), 468 nm (~ 2.65 eV), 456 nm (~ 2.72 eV), 444 nm (~ 2.79 eV), 430 nm (2.88 eV) sowie 414 nm (~ 3.00 eV) und führen zu einer grünen Farbe.²⁴³ Die Banden, mit Ausnahme von 2.88 eV, können auf 3d-Kristallfeldübergänge von Fe^{3+} -Ionen zurückgeführt werden.²⁴³⁻²⁴⁵ Obwohl $d-d$ -Übergänge von Fe^{3+} -Ionen mit $3d^5$ -high-spin-Konfiguration grundsätzlich spin-verboten sind,²⁴⁴ finden solche Übergänge in ferrimagnetischen Eisen-

Granaten aber dennoch statt. Aufgrund der magnetischen Kopplung der elektronischen Spins zwischen zwei benachbarten Fe^{3+} -Ionen auf Tetraeder- und Oktaederplätzen, werden $d-d$ -Übergänge „erlaubt“. ^{246, 247} Die Bandlücke von YIG liegt im Bereich zwischen 2.8–2.9 eV ^{230, 233-235} und stellt einen direkten Bandübergang zwischen dem Sauerstoff 2*p*-Valenzband und dem Eisen 3*d*-Leitungsband dar. ^{248, 249} Dieser Übergang kann als Ladungstransfer von $\text{O}^{2-}(2p)$ zu $\text{Fe}^{3+}_{\text{Okt.}}(3d)$ Zuständen aufgefasst werden. ^{249, 250} Oberhalb von 3 eV (>413 nm) finden LMCT-Übergänge von $\text{O}^{2-}(2p)$ zu $\text{Fe}^{3+}(3d)/\text{Y}^{3+}(4d, 5s)$ sowie Intervallenzübergänge zwischen $\text{Fe}^{3+}_{\text{Tetr.}}$ und $\text{Fe}^{3+}_{\text{Okt.}}$ Paaren statt. ^{243, 248, 251}

Mesoporöse YIG-Dünnsfilme (Schichtdicke ~200 nm) besitzen eine gelbe Farbe, was ein möglicher Hinweis auf Gitterstörungen ²⁵¹ oder Verunreinigungen ²⁵² sein kann. Das Absorptionsspektrum im Bildausschnitt von Abbildung 38a zeigt im Wellenlängenbereich zwischen 780–400 nm insgesamt fünf Absorptionsmaxima, die durch 3*d*-Kristallfeldübergänge von oktaedrischen Fe^{3+} -Ionen bei 503 nm (~2.47 eV) und tetraedrischen Fe^{3+} -Ionen bei 620 nm (~2.0 eV), 487 nm (~2.55 eV), 470 nm (~2.64 eV) und 447 nm (~2.77 eV) erklärt werden können. ²⁴⁵ Die beobachteten Maxima sind praktisch deckungsgleich mit mikrokristallinen YIG-Dünnsfilmen. ^{245, 250}

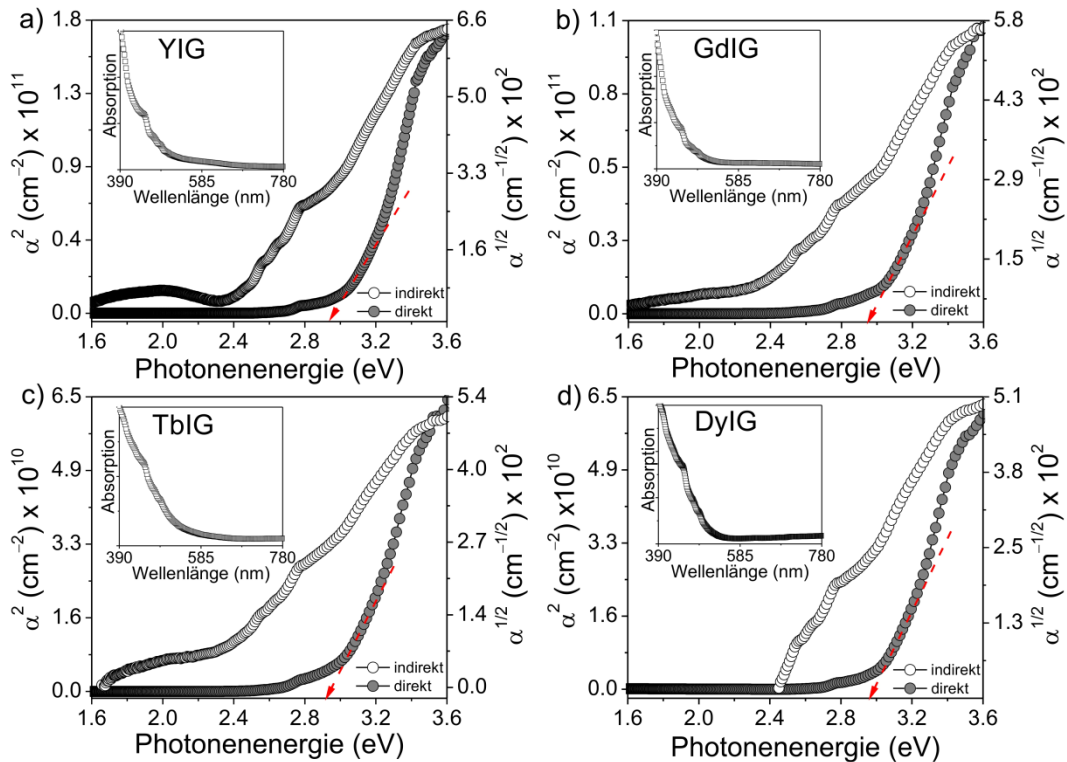


Abb. 38. Auftragungen von direkten und indirekten optischen Übergängen von YIG- (a), GdIG- (b), TbIG- (c) und DyIG-Dünnsfilmen (d). In den Bildausschnitten wird das zugehörige Absorptionsspektrum illustriert.

In Abbildung 38a werden Auftragungen für direkte und indirekte optische Übergänge für YIG dargestellt. Die Auftragung von α^2 vs. $h\nu$ zeigt den erwarteten Kurvenverlauf, so dass durch Extrapolation des linearen Bereichs auf $\alpha = 0$ eine direkte Bandlücke bei $E_g = (2.94 \pm 0.05)$ eV, äquivalent zu 422 nm absorbiertem Licht, bestimmt werden konnte. Das Ergebnis steht im Einklang mit experimentellen Messwerten. Ching *et al.*²⁴⁸ konnte mittels Dichtefunktionalrechnungen eine Bandlückenenergie von ungefähr 2.7 eV (~460 nm) ermitteln, was sich ebenfalls gut mit dem bestimmten Wert deckt. Darüber hinaus konnten drei weitere indirekte optische Übergänge bei ~1.8 eV, ~2.0 eV und ~3.0 eV beobachtet werden, die $d-d$ -Übergänge von Fe^{3+} -Ionen entsprechen.^{243, 245} Die untersuchten GdIG, TbIG und DyIG Dünnsfilme (Schichtdicke ~150 nm) besitzen ebenfalls eine gelbe Farbe. Die Absorptionsspektren (siehe Abbildungen 38b–d) weisen drei nahezu identische Banden bei 485 nm (~2.56 eV), 472 nm (~2.63 eV) und 446 nm (~2.78 eV) auf. Aufgrund der etwas geringeren Kristallinität und geringeren Schichtdicke besitzen die Banden eine geringere Intensität als vergleichbare YIG-Dünnsfilme. Für GdIG, TbIG und DyIG konnte eine direkte Bandlücke bei $E_g = (2.94 \pm 0.05)$ eV (~422 nm), $E_g = (2.92 \pm 0.05)$ eV (~425 nm) und $E_g = (2.95 \pm 0.05)$ eV (~420 nm) ermittelt werden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die hergestellten mesoporösen Eisen-Granat-Verbindungen aufgrund ihrer identischen Kristallstruktur eine durchschnittliche Bandlückenenergie von $E_g \approx 2.94$ eV aufweisen. Die veränderte Farbe im Vergleich zum Bulkmaterial kann durch eine Bandenverbreiterung der Absorptionsmaxima erklärt werden.

Um Informationen über die atomare Zusammensetzung der Granat-Materialien zu erhalten, wurden ebenfalls XPS-Messungen exemplarisch für YIG-Dünnsfilme durchgeführt. In Abbildung 39a wird ein typisches XPS-Übersichtsspektrum einer bei 900 °C kalzinierten Probe gezeigt. Neben dem schwachen C1s-Signal, wurden nur Eisen-, Sauerstoff- und Yttrium-Rumpfniveaus beobachtet. In den Abbildungen 39b–c sind hochaufgelöste XPS-Spektren von Fe2p- und Y3d-Regionen gezeigt. Die Hauptpeaks bei den Bindungsenergien von (710.4 ± 0.05) eV und (724.0 ± 0.05) eV entsprechen jeweils der Fe2p_{3/2}- und Fe2p_{1/2}-Linie und können tetraedrischen Fe^{3+} -Ionen, $\text{Fe}_{\text{Tetr.}}^{3+}$, zugeordnet werden. Die verbleibenden Peaks bei (712.8 ± 0.05) eV und (726.5 ± 0.05) eV sind oktaedrischen Fe^{3+} -Ionen, $\text{Fe}_{\text{Okt.}}^{3+}$, zuzuordnen.²⁵³ Des Weiteren konnten zwei Satellitenpeaks bei (718.6 ± 0.05) eV und (731.7 ± 0.05) eV identifiziert werden, die charakteristisch für Eisen im Oxidationszustand +3 sind.²²⁸ Die Peakmaxima bei den Bindungsenergien von (158.3 ± 0.05) eV und (156.3 ± 0.05) eV entsprechen jeweils der Y3d_{3/2}- und Y3d_{5/2}-Linie. Das Peakflächenverhältnis zwischen $\text{Fe}_{\text{Tetr.}}^{3+}$ und $\text{Fe}_{\text{Okt.}}^{3+}$ beträgt für die Fe2p_{3/2}- und Fe2p_{1/2}-Linie jeweils 3-zu-2, so dass eine reguläre Kationenverteilung im YIG vorliegt.

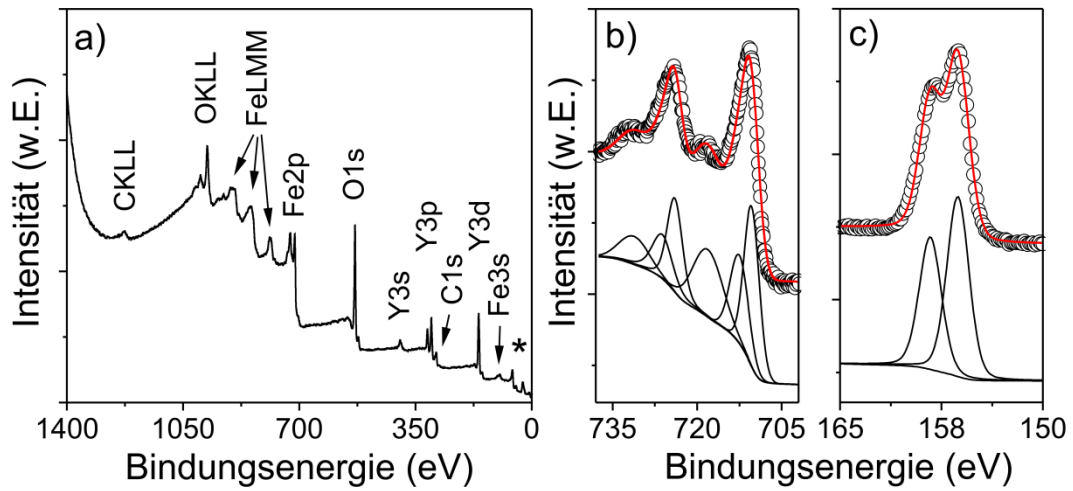


Abb. 39. (a) Typisches XPS-Übersichtsspektrum eines mesoporösem YIG-Dünnsfilms bei einer Korngröße von ~ 30 nm. Die Fe3p-, Y4s-, Y4p- und O2s-Regionen durch einen (*) gekennzeichnet. Hochauflösende XPS-Messungen von Fe2p- (b) und Y3d-Regionen (c). Die durchgezogenen Linien zeigen gefittete Gauss-Lorentz-Kurven der experimentellen Daten (offene Kreise) nach Untergrundkorrektur mit der Shirley-Methode^{200, 201}. Die rote Linie entspricht der Summe der Kurvenanpassung.

Zur weiteren Charakterisierung der Granat-Materialien wurden neben den WAXS- und XPS-Experimenten, ergänzend auch Raman-Studien durchgeführt. Typische Raman-Spektren von YIG-Dünnsfilmen auf (100)-orientierten Silicium- und Quarz-Substraten sind in Abbildung 40 dargestellt. Die Proben auf Silicium wurden bei 800 °C und 900 °C kalziniert (Abbildung 40a), Proben auf Quarz bei 900 °C (Abbildung 40b). Gemäß der Gruppentheorie besitzt YIG, unter Annahme einer defektfreien Granat-Struktur mit der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ (O_h^{10}), insgesamt 25 Raman-aktive Phononenmoden erster Ordnung, welche über die irreduziblen Darstellung A_{1g} (3x), E_g (8x) und T_{2g} (14x) klassifiziert sind.²⁵⁴ Insgesamt konnten 16 Raman-Linien detektiert werden (siehe Abbildung 40b). Eine Übersicht der beobachteten und zugeordneten Raman-Linien wird in Tabelle 19 präsentiert. Die Raman-Daten wurden im Einklang mit experimentellen Daten für einen YIG-Einkristall nach Song *et al.*²⁵⁵ zugeordnet. Das Fehlen von Moden kann primär auf eine Linienverbreiterung, verursacht durch *Nanoconfinement*-Effekte, zurückgeführt werden.²⁵⁶ Ebenfalls besitzen einige Phononenmoden nahezu identische Raman-Frequenzen und können nur mit polarisierter Raman-Streuung unterschieden werden. Ebenso sind Moden in der Frequenzregion zwischen 450–650 cm^{-1} vom Substratsignal überlagert. In Abbildung 40a sind ausgeprägte Raman-Linien bei ~ 111 cm^{-1} , ~ 370 cm^{-1} , ~ 450 cm^{-1} und ~ 660 cm^{-1} erkennbar, die h -YFeO₃ zugeordnet werden können (siehe Abbildung 55a zum Vergleich). Diese Beobachtung deckt sich mit den WAXS-Untersuchungen. Weitere Raman-Linien, die auf die Präsenz von Y₄Fe₂O₉ hindeuten, konnten nicht beobachtet werden.

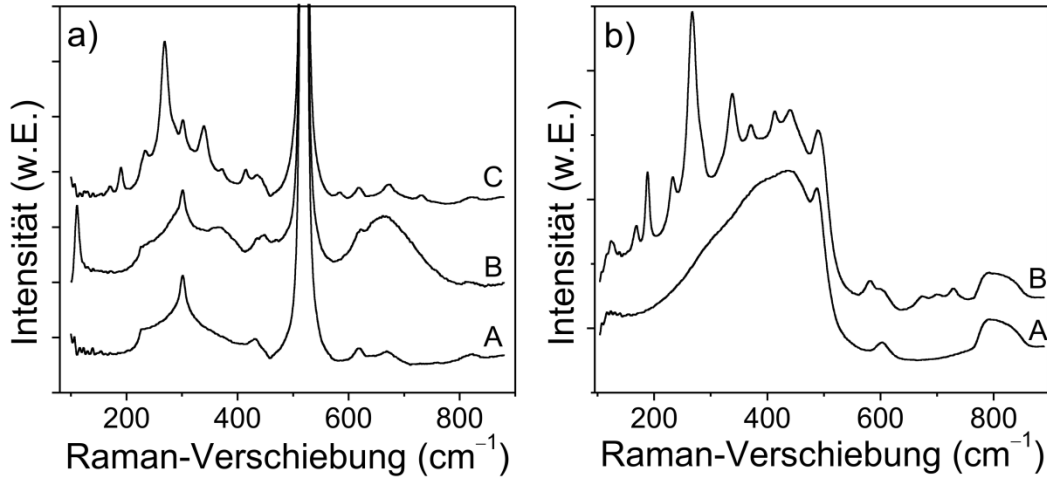


Abb. 40. (a) Raman-Spektren von einem Siliciumsubstrat (A) sowie von einem mesoporösem YIG-Dünnsfilm auf Silicium, welcher bei 800 °C (B) und 900 °C (C) kalziniert wurde. (b) Raman-Spektren von einem Quarzsubstrat (A) und einem mesoporösem YIG-Dünnsfilm auf Quarz (B), der bei 900 °C kalziniert wurde.

Tab. 19. Raman-Frequenzen (in cm^{-1}) und Moden-Zuordnung von YIG.

#	Referenz	Studie	#	Referenz	Studie	#	Referenz	Studie
1	131 (T _{2g})	126 (T _{2g})	8	346 (E _{lg})	341 (E _{lg})	14	685 (E _{lg})	675
2	174 (T _{2g})	168 (T _{2g})	9	378 (T _{2g})	371 (T _{2g})		685 (T _{2g})	
3	194 (T _{2g})	188 (T _{2g})	10	416 (E _{lg})	415		692 (E _{lg})	
4	238 (T _{2g})	233 (T _{2g})		419 (T _{2g})			692 (T _{2g})	
5	274 (E _{lg})	267	11	445 (T _{2g})	441 (T _{2g})	15	704 (A _{lg})	701
	274 (T _{2g})			456 (E _{lg})	—		711 (T _{2g})	
6	—	286 (*)	12	504 (A _{lg})	487 (A _{lg})	16	736 (A _{lg} / E _{lg} + T _{2g})	731
7	319 (E _{lg})	318	13	592 (T _{2g})	583 (T _{2g})			
	324 (T _{2g})			624 (E _{lg})	—			

Anzahl detektierter Raman-Linien, * unbekannte Mode, – nicht beobachtet

Die schwache Raman-Linie bei 286 cm^{-1} , welche im YIG-Einkristall nicht bekannt ist, deutet auf einen Defekt in der Granat-Struktur hin. Es ist bekannt, dass häufig geringfügige strukturelle Fehlordnungen in YIG-Materialien vorliegen.²⁵⁷ Mittels Festkörper-NMR konnte demonstriert werden, dass sich ein sehr kleiner Anteil von Y^{3+} -Ionen auf Oktaederplätzen sowie Fe^{3+} -Ionen auf Dodekaederplätzen befindet.²⁵⁸ Dieser „*Antisite*“-Defekt kann zu neuen Raman-Moden führen, welche durch die Gruppentheorie nicht vorausgesagt werden. Deshalb wird die Präsenz der unbekannten Raman-Linie auf diesen Effekt zurückgeführt. Die Bildung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ²²⁵, Y_2O_3 ²⁵⁹ und YFeO_3 ¹⁴⁷ können ausgeschlossen werden. Nach der Kalzinierung bei 900 °C liegt YIG einphasig vor.

Abschließend sollen zusammenfassend die Ergebnisse der Raman-Studien von mesoporösem GdIG, TbIG und DyIG vorgestellt werden. Die Raman-Spektren sind in Abbildung 41 dargestellt. Ein Überblick der jeweils 14 detektierten Moden wird in Tabelle 20 gegeben. Die Raman-Linien wurden in Übereinstimmung mit dokumentierten Daten für einen DyIG-Einkristall²⁵⁵ zugeordnet.

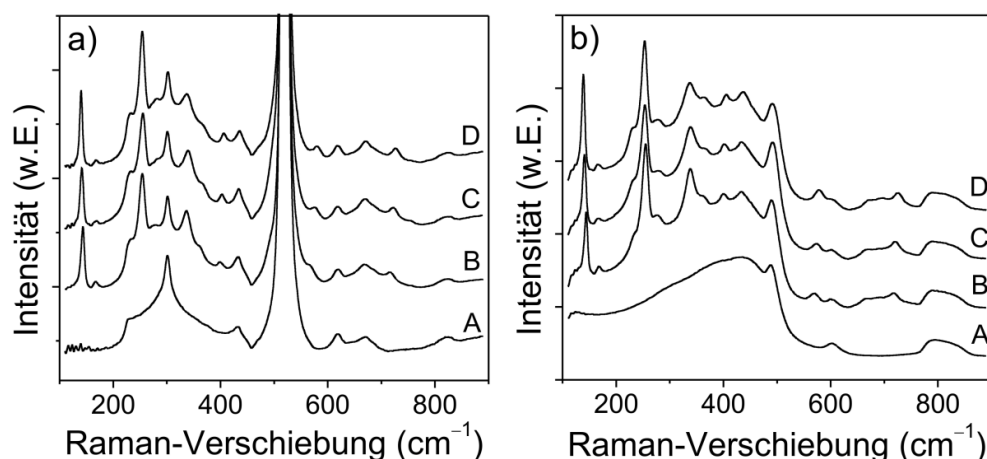


Abb. 41. (a) Raman-Spektren von GdIG- (B), TbIG- (C) und DyIG-Dünnschichten (D) auf Siliziumsubstraten (A). (b) Raman-Spektren von GdIG- (B), TbIG- (C) und DyIG-Dünnschichten (D) auf Quarzsubstraten (A). GdIG-Proben wurden bei 830 °C , TbIG-Proben bei 840 °C und DyIG-Proben bei 860 °C kalzinieren.

Die Analyse der Raman-Spektren (siehe Abbildung 41) hat ergeben, dass alle beobachteten Raman-Linien den Eisen-Granaten angehören. Die Gegenwart von $h\text{-SEFeO}_3$ (siehe Raman-Spektren in Abbildung 54b unten) oder Nebenphasen wie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SE_2O_3 , etc. können ausgeschlossen werden. Die angewandten Charakterisierungsmethoden (WAXS, XPS, Absorptions- und Raman-Spektroskopie) belegen eindeutig, dass die untersuchten Granat-Materialien phasenrein und kristallin sind.

Tab. 20. Raman-Frequenzen (in cm^{-1}) und Moden-Zuordnung von DyIG, TbIG und GdIG.

Raman-Mode	Referenz DyIG	Studie DyIG	Studie TbIG	Studie GdIG
T_{2g} (1)	101	–	–	–
T_{2g} (2)	144	139	141	144
T_{2g} (3)	173	166	167	168
T_{2g} (4)	236	233	234	235
E_{lg} (1)	259	253	254	255
T_{2g} (5)	276	278	279	276
E_{lg} (2)	285			
T_{2g} (6)	325	–	–	–
A_{lg} (1) + E_{lg} (3)	347	337	338	338
T_{2g} (7)	371	364	365	361
E_{lg} (4)	410	405	401	400
E_{lg} (5)	435	437	434	433
T_{2g} (8)	448			
T_{2g} (9)	501	492	491	490
A_{lg} (2)	507			
T_{2g} (10)	589	578	573	569
E_{lg} (6)	624	–	–	–
E_{lg} (7) + T_{2g} (11)	676	673	670	667
A_{lg} (3) + T_{2g} (12)	695	694	691	689
A_{lg} (4) + T_{2g} (13)	734	725	720	717
– nicht beobachtet bzw. vom Substrat überlagert				

Abschließend werden magnetische Studien der Eisen-Granate vorgestellt, die mittels SQUID-Magnetometrie untersucht wurden. Zunächst wird für YIG die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung in einem Feld von $H = 100$ Oe nach der Nullfeldkühlung (ZFC) und Feldkühlung (FC) in Abbildung 42 dargestellt.

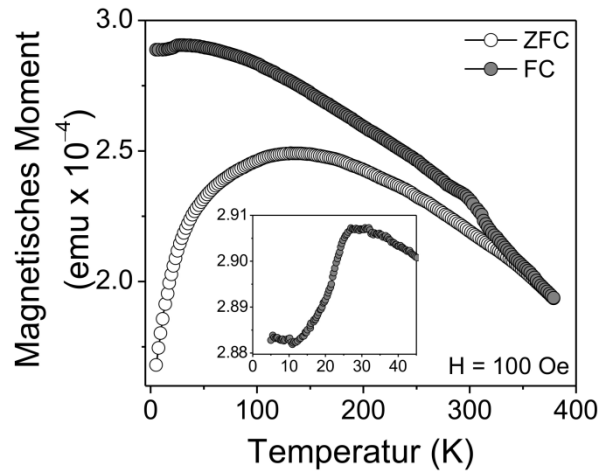


Abb. 42. Gegenüberstellung der ZFC- und FC-Kurven von mesoporösem YIG (Korngröße ~ 30 nm) im Bereich zwischen 5–380 K. Im Bildausschnitt wird der Tieftemperaturbereich hervorgehoben.

Insgesamt sind fünf charakteristische Merkmale in der ZFC- und FC-Kurve ersichtlich. (1) Beide Kurven zeigen oberhalb der Temperatur $T_{\text{irr}} \approx 360$ K einen scharfen Abfall der spontanen Magnetisierung. (2) Unterhalb von T_{irr} tritt der Zustand der Irreversibilität mit $M_{\text{ZFC}} < M_{\text{FC}}$ auf. (3) Ein maximaler Wert der ZFC-Magnetisierung wird bei $T_{\text{irr}} < T \approx 135$ K erreicht und entspricht der Blockierungstemperatur. Die Merkmale sind typisch dafür, dass sowohl kurz- als auch langreichweitige magnetische Wechselwirkungen stattfinden. (4) Die sehr breite ZFC-Kurve und der monotone Anstieg der FC-Kurve sind ein Nachweis für Cluster-Spin-Glas-Verhalten.^{260, 261} (5) Die FC-Kurve zeigt einen Knick bei ungefähr 30 K gefolgt von einer kleinen Unregelmäßigkeit bei 300 K. Die Schulter im Tieftemperaturbereich kann auf eine Spinumordnung zurückgeführt werden. Die Anomalie bei Raumtemperatur deutet auf ein magnetisches Phänomen hin, könnte aber auch ein Messartefakt sein. Der Phasenübergang von ferrimagnetisch zu paramagnetisch konnte im gemessenen Temperaturbereich nicht bestimmt werden. Unter Berücksichtigung des Verlaufs der Magnetisierungskurve, kann eine extrapolierte Curie-Temperatur von ~ 560 K bestimmt werden. Ein solcher Wert wurde bereits für mikrokristalline YIG-Filme beobachtet und entspricht dem eines Einkristalls.^{262, 263} Typische winkelabhängige Magnetisierungskurven bei 5 K ($H = 100$ Oe) sind in Abbildung 43 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die leichte Magnetisierungsachse parallel zur Filmebene verläuft. Die Magnetisierungskurven bei 5 K sind praktisch deckungsgleich mit polykristallinen YIG-Filmen, die eine vergleichbare Schichtdicke aufweisen.²⁶² Die Hystereseschleife senkrecht zur Filmebene ($H \perp$) ist von einem Entmagnetisierungseffekt betroffen. Deshalb ist das Sättigungsfeld senkrecht zur Filmebene etwas größer wie parallel zur Filmebene.

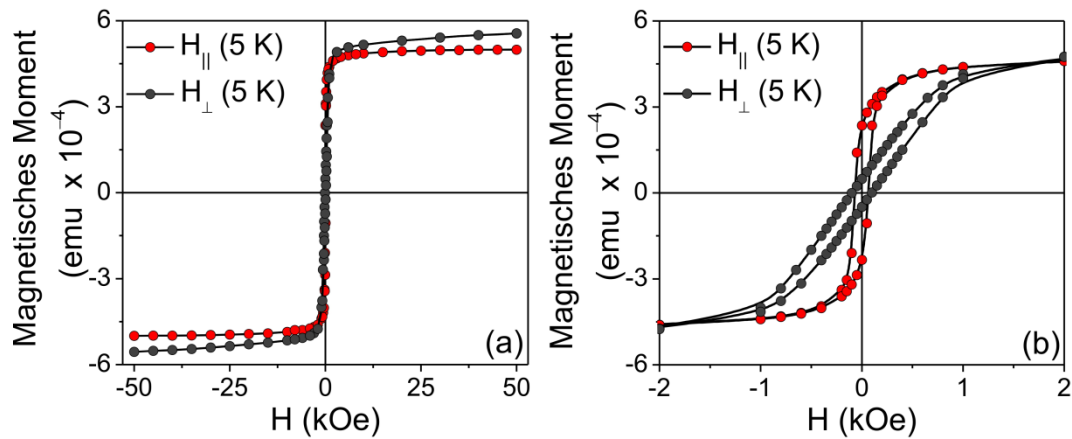


Abb. 43. Magnetisierungskurven eines ~ 200 nm dicken YIG-Dünnsfilms, der bei 900°C kalziniert wurde. Bereich zwischen $H = \pm 50$ kOe (a) und $H = \pm 2$ kOe (b).

Diese magnetische Anisotropie wird wahrscheinlich durch eine Gitterkontraktion senkrecht zur Filmebene hervorgerufen (siehe GISAXS-Experimente in Abbildung 37).^{262, 264} und spiegelt sich ebenfalls in der Koerzitivfeldstärke wieder. Diese ist parallel zur Filmebene mit ~ 75 Oe etwas kleiner als senkrecht zur Filmebene mit ~ 98 Oe. Experimentelle Magnet-Daten von Vaqueiro *et al.*²⁶⁵ haben gezeigt, dass der kritische Partikeldurchmesser bei ungefähr 190 nm liegt. Der superkritische Partikeldurchmesser, bei dem YIG superparamagnetisch wird, liegt unter Berücksichtigung der Untersuchungen unterhalb von 30 nm.^{266, 267} In Abbildung 43 ist zu sehen, dass eine vollständige Sättigung in einem Feld von $H = 50$ kOe erreicht wird. Somit kann das Vorhandensein von Superparamagnetismus ausgeschlossen werden.

In Abbildung 44 werden ZFC-, FC- und winkelabhängige Magnetisierungskurven für GdIG dargestellt. Insgesamt sind fünf charakteristische Merkmale in der ZFC- und FC-Kurve erkennbar. (1) Die spontane Magnetisierung besitzt in der ZFC-Kurve ein breites Maximum bei 64 K und kann der Blockierungstemperatur zugeordnet werden. (2) Der Zustand der Irreversibilität mit $M_{\text{ZFC}} < M_{\text{FC}}$ tritt bei $T_{\text{irr}} \approx 144$ K auf. (3) Die Kompensationstemperatur wird bei 289 K erreicht und steht im Einklang mit dokumentierten Werten für einkristalline¹³¹ und polykristalline²⁶⁸ GdIG-Materialien. (4) Der starke Anstieg in der FC-Kurve bei $T < 90$ K kann auf die Ordnungstemperatur des magnetischen Gadolinium-Untergitters zurückgeführt werden.^{269, 270} Winkelabhängige Magnetisierungskurven bei 5 K werden in Abbildung 44b illustriert und zeigen das charakteristische Verhalten eines weichen Ferrimagneten. Entmagnetisierungseffekte wurden nicht beobachtet. Darüber hinaus besitzt die Orientierung des GdIG-Dünnsfilms (H_{\perp} vs. H_{\parallel}) keinen Einfluss auf die Koerzitivfeldstärke, die jeweils ~ 175 Oe beträgt.

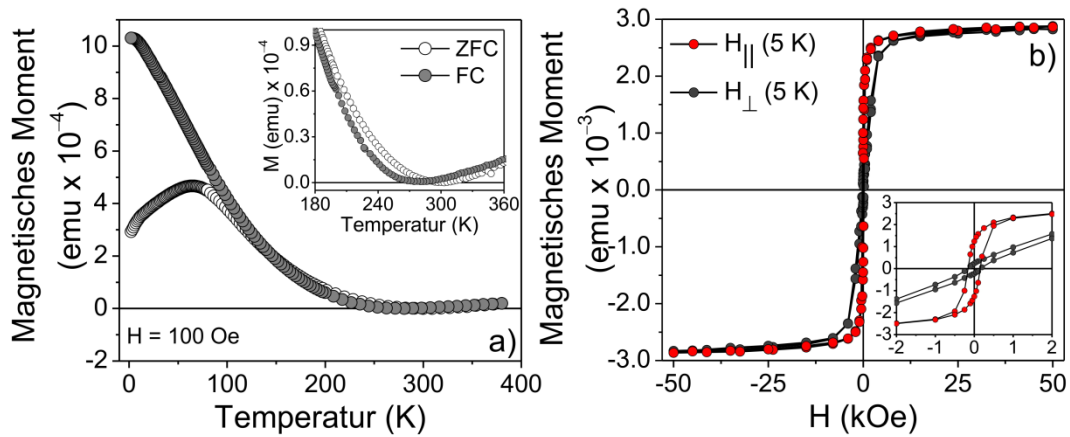


Abb. 44. (a) Gegenüberstellung der ZFC- und FC-Kurven von mesoporösem GdIG (Korngröße ~ 24 nm) im Bereich zwischen 5–380 K. (b) Magnetisierungskurven bei 5 K mit senkrechter (\perp) und paralleler (\parallel) Ausrichtung der Filmebene zum externen Magnetfeld. Im Bildausschnitt wird der Bereich von $H = \pm 2$ kOe dargestellt.

In Abbildung 45 werden ZFC-, FC- und winkelabhängige Magnetisierungskurven für TbIG dargestellt. Insgesamt sind drei charakteristische Merkmale in der ZFC- und FC-Kurve erkennbar, die ihren Ursprung bei $T \approx 251$ K haben. (1) Bei dieser Temperatur wird der Kompensationspunkt erreicht, bei der die Gesamtmagnetisierung Null beträgt. (2) Unterhalb dieser Temperatur tritt der inverse Zustand der Irreversibilität mit $M_{\text{ZFC}} > M_{\text{FC}}$ auf. (3) Ebenfalls kann eine Spinumordnung in der FC-Kurve bei $T < T_{\text{Komp}}$ beobachtet werden, was Hong *et al.*²⁷¹ mittels Mössbauer-Spektroskopie ebenfalls beobachten konnte. Die ermittelte $T_{\text{Komp}} \approx 251$ K ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten für einkristalline^{131, 272} und polykristalline^{273, 274} TbIG-Materialien. Der Knick in der FC-Kurve bei $T \approx 23$ K stellt eine zweite Spinumordnung im Terbium-Untergitter dar.¹²⁰ In Abbildung 45 sind winkelabhängige Magnetisierungskurven bei 5 K gezeigt. Die Hystereseschleife senkrecht zur Filmebene ($H \perp$) weist einen Entmagnetisierungseffekt auf und ist in einem Feld von $H = \pm 50$ kOe nicht gesättigt. Des Weiteren besitzt die Orientierung des Films ($H \perp$ vs. $H \parallel$) einen Einfluss auf die Koerzitivfeldstärke, die in senkrechter Richtung respektable ~ 8750 Oe bzw. in paralleler Richtung ~ 10650 Oe beträgt. Ebenso konnten zwei Spinumordnungstemperaturen bei $T_{\text{S1}} \approx 251$ K und $T_{\text{S2}} \approx 23$ K beobachtet werden. In diesem Zusammenhang spricht man auch von einer „double umbrella“ Struktur.²⁷³

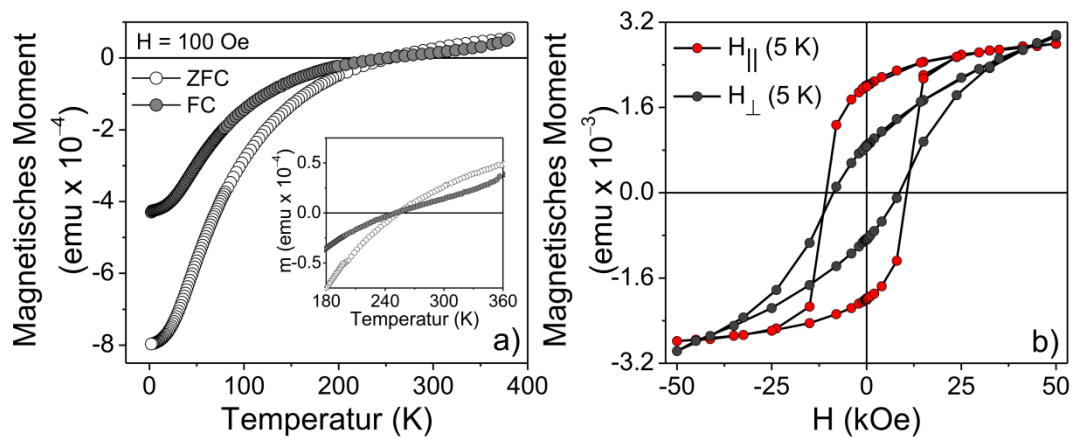


Abb. 45. (a) Gegenüberstellung der ZFC- und FC-Kurven von mesoporösem TbIG (Korngröße ~ 23 nm) im Temperaturbereich zwischen 5–380 K. (b) Magnetisierungskurven bei 5 K mit senkrechter (\perp) und paralleler (\parallel) Ausrichtung der Filmebene zum externen Magnetfeld.

Zum Schluss soll das magnetische Verhalten von mesoporösem DyIG vorgestellt werden. In Abbildung 46a wird die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung nach der Nullfeldkühlung und Feldkühlung gezeigt. Insgesamt sind vier charakteristische Merkmale in der ZFC- und FC-Kurve erkennbar.

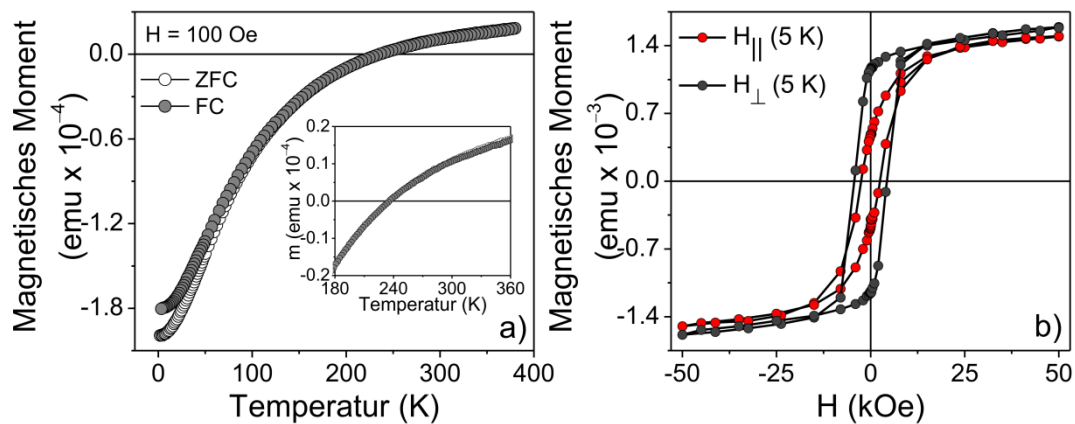


Abb. 46. (a) Gegenüberstellung der ZFC- und FC-Kurve von mesoporösen DyIG (Korngröße ~ 26 nm) im Temperaturbereich zwischen 5–380 K. (b) Magnetisierungskurven bei 5 K mit senkrechter (\perp) und paralleler (\parallel) Ausrichtung der Filmebene zum externen Magnetfeld.

(1) Die Kompensationstemperatur beträgt ~ 234 K und stimmt gut mit experimentellen Daten für einkristallines^{131, 275} DyIG überein. (2) In der FC-Kurve tritt unterhalb von $T < T_{\text{Komp}}$ eine erste Spinumordnung auf. (3) Der Knick in der FC Kurve bei ungefähr 15 K stellt eine zweite Spinumordnung dar.^{275, 276} Dieser magnetische Phasenübergang stellt das „Umklappen“ einer nicht-kollinearen zu einer kollinearen Spinstruktur dar.²⁷⁷ (4) Bei $T \approx 110$ K kann der inverse Zustand

der Irreversibilität mit $M_{ZFC} > M_{FC}$ beobachtet werden. In Abbildung 46b sind winkelabhängige Magnetisierungskurven bei 5 K präsentiert, die eine typische Hystereseschleife zeigen. Die ermittelte Koerzitivfeldstärke beträgt für $H_C(\perp) \approx 4350$ Oe und für $H_C(\parallel) \approx 2500$ Oe. Es kann abschließend festgestellt werden, dass alle hergestellten mesoporösen Granate ferrimagnetisch sind und TbIG ($H_C(\perp) \approx 10.5$ kOe) die höchste Koerzitivfeldstärke aufweist.

6.4 In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung der hergestellten SEFeO_3 -Dünnschichten, mit $\text{SE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Lu}$ und Y , erläutert. Es ist allgemein akzeptiert, dass die erwähnten SEFeO_3 in mikrokristalliner Form eine orthorhombische Struktur besitzen.²⁷⁸ Im Widerspruch dazu konnten mehrere erst kürzlich publizierte Arbeiten demonstrieren, dass einige der SEFeO_3 in nanokristalliner Form wie z. B. LuFeO_3 ¹⁶³ und YFeO_3 ¹⁴⁸ dagegen in einer hexagonalen Struktur ($P6_3cm$ bzw. $P6_3/mmc$) kristallisieren. Es war deshalb ein Ziel dieser Arbeit, das Kristallisationsverhalten aller SEFeO_3 , mit Ausnahme von Scandium, Cer und dem radioaktiven Promethium, im Detail zu untersuchen.

Das Kristallisationsverhalten amorpher SEFeO_3 -Dünnschichten wurde mithilfe von WAXS-Experimenten bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass LaFeO_3 (JCPDS Karte Nr. 37-1493), PrFeO_3 (JCPDS Karte Nr. 47-0065) und NdFeO_3 (JCPDS Karte Nr. 1-074-1473), bei einer Temperatur von $\sim 790^\circ\text{C}$ „schlagartig“ in der orthorhombischen Struktur kristallisieren, ohne dass Nebenphasen gebildet werden (siehe Abbildung 47).

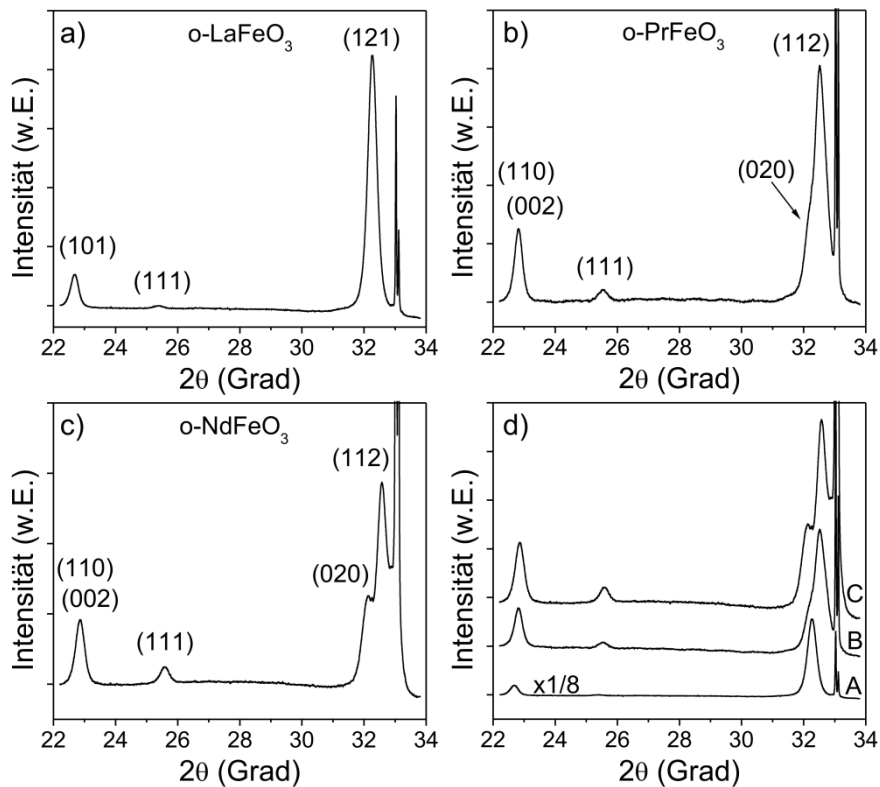


Abb. 47. Röntgendiffraktogramme von orthorhombischen LaFeO_3 (a), PrFeO_3 (b) und NdFeO_3 (c) auf (100)-orientierten Siliciumsubstraten. Die Proben wurden jeweils bei 790°C kalzinieren. (d) Gegenüberstellung der nanokristallinen LaFeO_3 - (A), PrFeO_3 - (B) und NdFeO_3 -Dünnschichten (C). Der ausgeprägte Peak bei $2\theta = 33^\circ$ stammt vom verwendeten Siliciumsubstrat.

Die Korngröße beträgt jeweils ~ 25 nm und wurde aus der integralen Breite des (121)-Reflexes für o -LaFeO₃ bzw. aus den (112)-Reflexen für o -PrFeO₃ und o -NdFeO₃ mittels der Scherrer-Gleichung^{178, 179} berechnet. Im Gegensatz dazu kristallisiert amorphes SmFeO₃ bei einer Temperatur von ebenfalls 790 °C als Phasengemisch sowohl in der hexagonalen als auch in der orthorhombischen Struktur (siehe Abbildung 48a). Die hexagonale SmFeO₃-Phase konnte durch den ausgeprägten (002)-Reflex bei $2\theta = 16.4^\circ$ identifiziert werden. Bei Temperaturen um 850 °C wandelt sich h -SmFeO₃ vollständig in o -SmFeO₃ (JCPDS Karte Nr. 39-1490) um. EuFeO₃, GdFeO₃ und TbFeO₃ (siehe Abbildungen 48b–d) kristallisieren bei einer Temperatur um 800 °C in der hexagonalen Struktur, was die Reflex-Positionen zwischen $2\theta = 14$ – 16° und $2\theta = 30$ – 32° [(002)- und (004)-Reflex] belegen.¹⁵¹ Neben diesen intensiven Bragg-Reflexen konnten noch zwei weitere bei $2\theta = 27$ – 31° (mit * gekennzeichnet) beobachtet werden, die allerdings nicht zur h -SEFeO₃-Phase gehören.

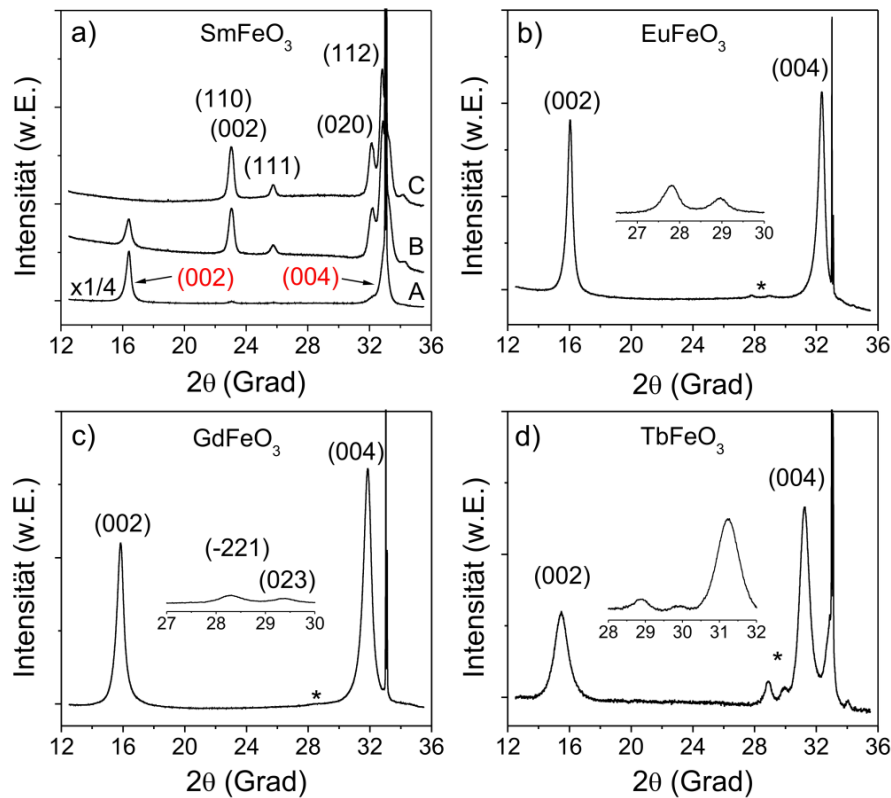


Abb. 48. Röntgendiffraktogramme von SmFeO₃- (a), EuFeO₃- (b), GdFeO₃- (c) und TbFeO₃-Dünnschichten (d). Die SmFeO₃-Proben wurden jeweils bei 790 °C (A), 820 °C (B) und 850 °C kalziniert, die übrigen bei 800 °C. Das Symbol (*) weist auf eine Nebenphase hin, deren stärksten Bragg-Reflexe im Bildausschnitt hervorgehoben werden. Der ausgeprägte Peak bei $2\theta = 33^\circ$ stammt vom verwendeten Siliciumsubstrat.

An dieser Stelle kann die Bildung von α -Fe₂O₃ oder SE₂O₃ auf Grundlage der WAXS-Daten ausgeschlossen werden. In einer Temperaturstudie konnte Bazzoni *et al.*²⁷⁹ nachweisen, dass ein molekularer Gd₃Ga₅O₁₂-Präkursor über hexagonales GdGaO₃ und monoklines Gd₄Ga₂O₉ kristallisiert. Ein solches Kristallisationsverhalten wurde ebenfalls in dieser Arbeit für mesoporöse YIG-Dünnschichten (siehe Abbildung 34) beobachtet. Die zwei Reflex-Positionen zwischen $2\theta = 27\text{--}31^\circ$ stimmen in guter Näherung mit den Reflexen (-221) und (023) der Gd₄Ga₂O₉-Phase überein.²⁷⁹ Somit war es möglich, eine weitere metastabile Phase, SE₄Fe₂O₉, im SE₂O₃-Fe₂O₃-System zu identifizieren, deren Existenz bisher nicht bekannt war. Bei Temperaturen zwischen 820–860 °C findet eine Phasenumwandlung in die *o*-SEFeO₃-Phase statt.

Bemerkenswerterweise kristallisieren die SEFeO₃ von Dy–Lu oberhalb von 830 °C einphasig in der hexagonalen Struktur (siehe Abbildung 49). Die anfängliche Korngröße beträgt ca. 5 nm und kann durch weitere thermische Behandlung auf mindestens 16 nm erhöht werden, bevor eine Umwandlung in die orthorhombische Struktur eintritt (siehe Tabelle 21). Die Korngröße wurde jeweils aus dem (112)-Reflex bestimmt.

Tab. 21. Korngrößen und Bereich der Umwandlungstemperatur *h*-SEFeO₃.

<i>h</i> -SEFeO ₃	Kalzinierungstemperatur	Korngröße	Umwandlungstemperatur
Dy	865 °C	~16 nm	870–890 °C
Ho	880 °C	~15 nm	880–900 °C
Er	900 °C	~15 nm	920–950 °C
Tm	900 °C	~14 nm	930–950 °C
Yb	900 °C	~14 nm	>950 °C
Lu	900 °C	~14 nm	>950 °C

Das unterschiedliche Kristallisationsverhalten der SEFeO₃ kann möglicherweise auf den Kationenradius der SE³⁺-Ionen zurückgeführt werden. Aufgrund der Lanthanoiden-Kontraktion²⁸⁰ nimmt der Radius von La³⁺ ($r \approx 1.16 \text{ \AA}$)⁶⁸ über Sm³⁺ ($r \approx 1.08 \text{ \AA}$) zu Lu³⁺ ($r \approx 0.98 \text{ \AA}$) deutlich ab, so dass kleinere SE³⁺ als Sm³⁺ bevorzugt in der *h*-SEFeO₃-Struktur kristallisieren. Diese Kristallstruktur ist, unterhalb einer Korngröße von 16 nm, vermutlich die thermodynamisch stabilere gegenüber der orthorhombischen Struktur. Ein vergleichbares Verhalten weisen z. B. TiO₂²⁸¹ und ZrO₂²⁸² auf, die unterhalb einer Korngröße von 14 nm bzw. 30 nm ebenfalls in anderen Struktur kristallisieren.

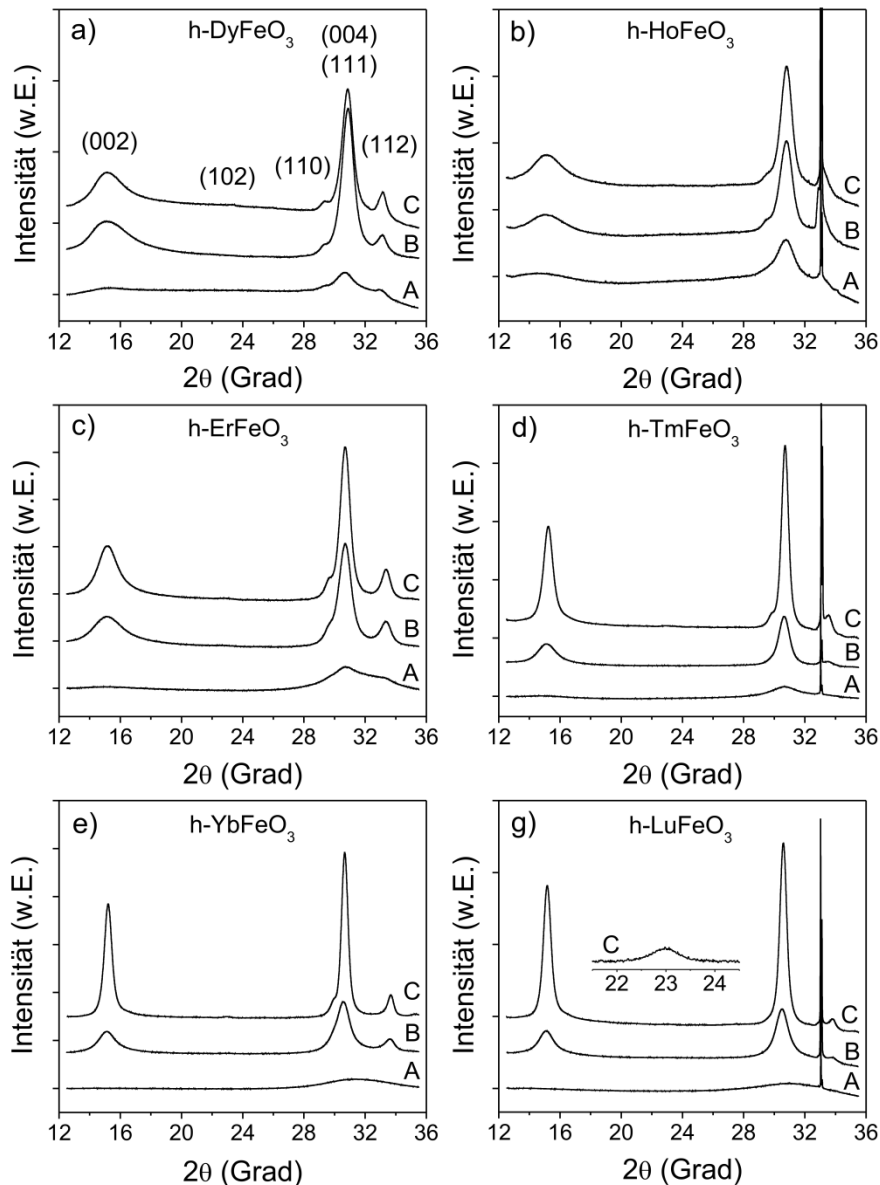


Abb. 49. Röntgendiffraktogramme von $h\text{-SEFeO}_3$ (a–g), die bei 830 °C (A) kalziniert wurden. (B) stellt eine mittlere Kalzinierungstemperatur zwischen (A) und (C) dar. (C) beträgt für DyFeO_3 865 °C bzw. 880 °C für HoFeO_3 und für die verbleibenden SEFeO_3 jeweils 900 °C. Im Bildausschnitt von (g) wird der schwache (102)-Reflex hervorgehoben, der ebenfalls zur hexagonalen Struktur gehört. Der ausgeprägte Peak bei $2\theta = 33^\circ$ stammt vom verwendeten Siliciumsubstrat.

Darüber hinaus wurde versucht, eine *feste Lösung* aus $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot \text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Dy}_{1/3}\text{Ho}_{1/3}\text{Er}_{1/3}\text{FeO}_3$) in der hexagonalen Struktur herzustellen. In Abbildung 50 wird ein Röntgendiffraktogramm einer $\text{Dy}_{1/3}\text{Ho}_{1/3}\text{Er}_{1/3}\text{FeO}_3$ -Probe dargestellt, welche bei 860 °C kalziniert wurde. Es ist zu sehen, dass eine solche *feste Lösung*

mit komplexer Zusammensetzung einphasig hergestellt werden kann. Die Umwandlung in die orthorhombische Struktur tritt oberhalb von 880 °C auf.

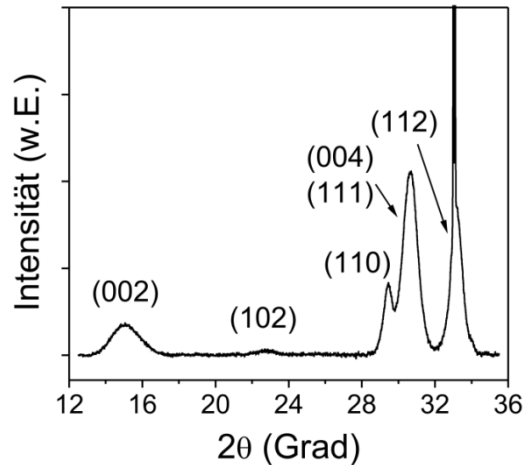


Abb. 50. Röntgendiffraktogramm eines mesoporösem $\text{Dy}_{1/3}\text{Ho}_{1/3}\text{Er}_{1/3}\text{FeO}_3$ -Dünnsfilms (Korngröße ~ 13 nm), der bei 860 °C kalziniert wurde. Der ausgeprägte Peak bei $2\theta = 33^\circ$ stammt vom verwendeten Siliciumsubstrat.

Zuletzt wird das Kristallisationsverhalten von YFeO_3 vorgestellt. Oberhalb von 830 °C kristallisiert dieser einphasig in der hexagonalen Struktur (siehe Abbildung 51a).¹⁴⁸ Die anfängliche Korngröße beträgt bei 830 °C ungefähr 5 nm bzw. 16 nm bei 900 °C. Die Phasenumwandlung beginnt oberhalb von 920 °C und ist bei 980 °C abgeschlossen, wie in Abbildung 51b zu sehen ist. Bei Temperaturen größer 980 °C entmischt sich $\alpha\text{-YFeO}_3$ zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (nicht gezeigt).

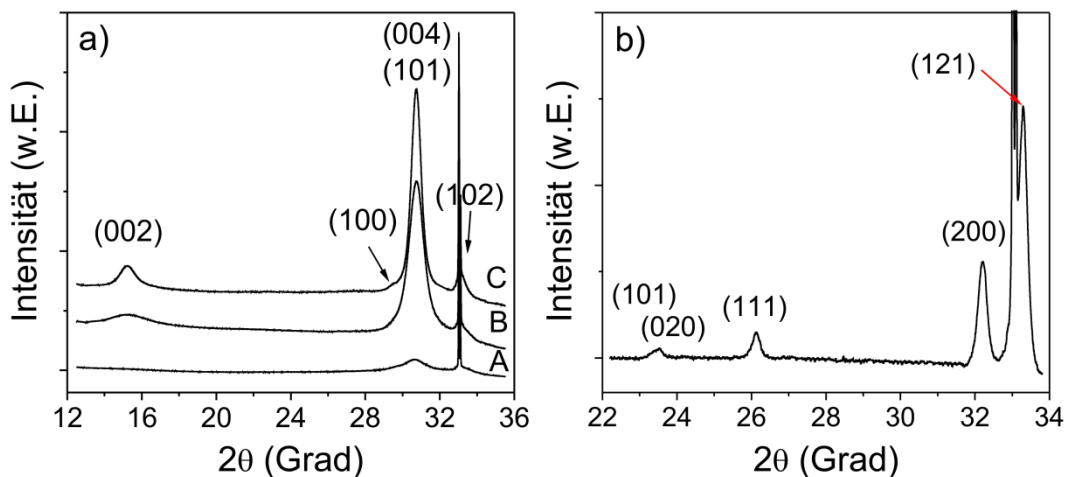


Abb. 51. (a) Röntgendiffraktogramme von mesoporösen YFeO_3 -Dünnsfilmen, die bei 830 °C (A), 865 °C (B) und 900 °C (C) kalziniert wurden. (b) Röntgendiffraktogramm von $\alpha\text{-YFeO}_3$ nach der Kalzinierung bei 980 °C. Der ausgeprägte Peak bei $2\theta = 33^\circ$ stammt vom verwendeten Siliciumsubstrat.

Zur Charakterisierung und Veranschaulichung der mesoporösen Morphologie von SEFeO_3 wurden exemplarisch für $h\text{-LuFeO}_3$ und $h\text{-YFeO}_3$ elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

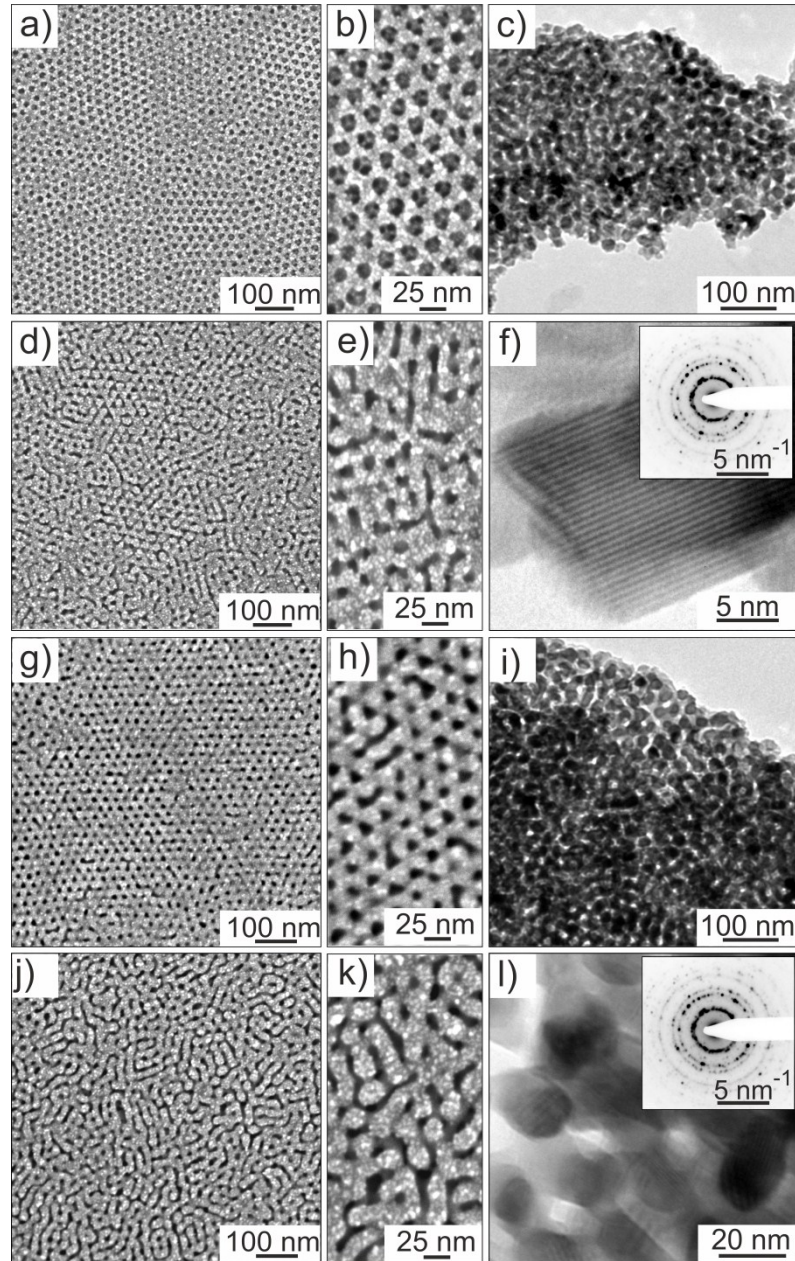


Abb. 52. Morphologie von mesoporösen $h\text{-LuFeO}_3$ - (a–f) und $h\text{-YFeO}_3$ -Dünnschichten (g–l), die bei 865 °C (a,b,g,h) bzw. 900 °C (c–f, i–l) kalziniert wurden. REM-Aufnahmen der Oberflächen in geringer (a,d,g,j) und höherer Vergrößerung (b,e,h,k). (c,i) TEM-Aufnahmen. In den Bildausschnitten (f,l) werden SAED-Aufnahmen gezeigt. (f) Hochauflösende TEM-Aufnahme, in der man die (102)-Netzebenen von $h\text{-LuFeO}_3$ erkennen kann.

In Abbildung 52 werden REM- und TEM-Aufnahmen von den letztgenannten h -SEFeO₃-Dünnschichten gezeigt, die bei 865 °C und 900 °C kalziniert wurden. Beide Materialien sind rissfrei und besitzen bei 865 °C eine geordnete kubische Porenstruktur. An der Film-Luft-Grenzfläche sind die Mesoporen geöffnet und weisen keine erkennbaren Defekte auf. Bei Temperaturen um 900 °C führt das voranschreitende Kornwachstum zur Bildung von verzerrten kubischen Porennetzwerken bis hin zu elongierten Nanokörnern. In den Bildausschnitten von Abbildungen 52 (f,l) sind repräsentative Elektronenbeugungsbilder dargestellt, die den polykristallinen Charakter der Dünnschichten belegen. Die berechneten Gitterabstände sind in Übereinstimmung mit den Daten aus den Tabellen 11–12.

Zur weiteren Charakterisierung sind für h -SEFeO₃-Dünnschichten, mit SE = Dy–Lu und Y, ergänzend Raman-Studien durchgeführt wurden. Temperaturabhängige Raman-Spektren von mesoporösen h -LuFeO₃- und h -YFeO₃-Dünnschichten auf (100)-orientierten Silicium-Substraten sind in den Abbildungen 53a und 54a präsentiert. Zur Vollständigkeit werden ebenfalls Raman-Spektren der h -SEFeO₃ mit SE = Dy–Lu in Abbildung 53b gezeigt. Gemäß der Gruppentheorie besitzen h -SEFeO₃ (SE = Dy–Lu) mit der Raumgruppe $P6_3cm$ (C_{6v}^3), insgesamt 38 Raman-aktive Phononenmoden erster Ordnung, welche über die irreduziblen Darstellung A_1 (9x), E_1 (14x) und E_2 (15x) klassifiziert sind.²⁸³ Hexagonales YFeO₃ mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4) besitzt dagegen nur 5 Raman-aktive Phononenmoden erster Ordnung (1x A_{1g} ; 1x E_{1g} ; 3x E_{2g}).

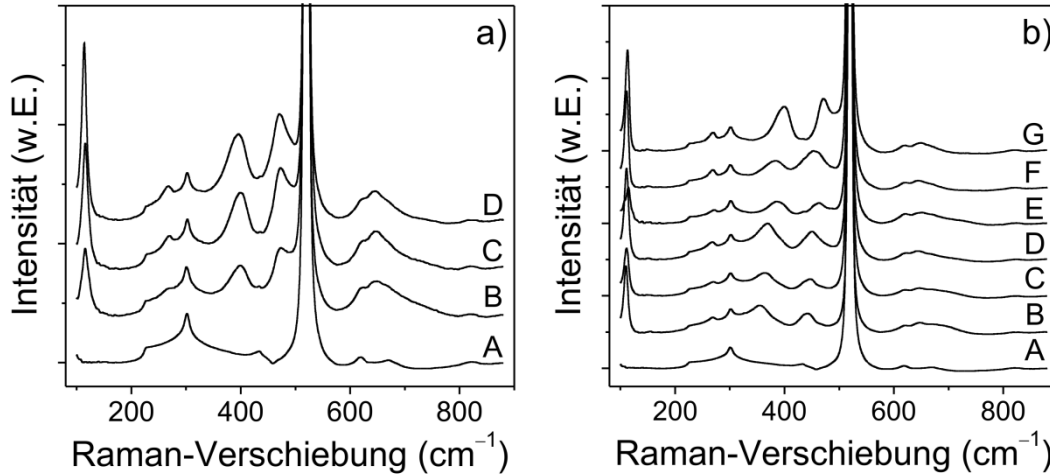


Abb. 53. (a) Raman-Spektren von einem Siliciumsubstrat (A) und einem mesoporösen h -LuFeO₃-Dünnschicht auf Silicium, die bei 830 °C (B), 865 °C (C) und 900 °C (D) kalziniert wurden. (b) Raman-Spektren von einem Siliciumsubstrat (A) und h -SEFeO₃-Proben mit SE = Dy–Lu (B–G), welche bei 865 °C (B), 880 °C (C) und 900 °C (D–G) kalziniert wurden.

Insgesamt konnten 5 Raman-Linien im h -LuFeO₃-Spektrum und 6 Raman-Linien in den Spektren der h -SEFeO₃ (SE = Dy–Yb) detektiert werden. Die Präsenz von

Nebenphasen wie o -SEFeO₃²⁸⁴⁻²⁸⁶, SE₂O₃²⁸⁷⁻²⁸⁹, SE₃Fe₅O₁₂^{255, 290} oder α -Fe₂O₃²²⁵ wurde nicht festgestellt. Ebenfalls besitzen die Raman-Linien vergleichbare Raman-Frequenzen wie z. B. h -HoMnO₃²⁹¹, h -ErMnO₃²⁹², h -YbMnO₃²⁹³ und h -LuMnO₃²⁹⁴. Aufgrund der starken Substratüberlagerung und der breiten Raman-Linien war eine definitive Zuordnung der Moden nicht möglich. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass alle beobachteten Raman-Linien den h -SEFeO₃ angehören. In Tabelle 22 werden die detektierten Raman-Frequenzen zusammenfassend aufgelistet.

Tab. 22. Raman-Linien (in cm⁻¹) der h -SEFeO₃.

Raman-Linie	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	108	110	111	112	112	113
2	262	267	267	268	266	266
3	355	361	368	378	383	388
4	438	444	448	453	455	464
5	640	640	641	641	640	640
6	680	685	691	698	666	-

In Abbildung 54a sind temperaturabhängige Raman-Spektren von h -YFeO₃ gezeigt. Insgesamt konnten 8 Raman-Linien im Frequenzbereich zwischen 100–800 cm⁻¹ bei ungefähr 112 cm⁻¹, 287 cm⁻¹, 349 cm⁻¹, 366 cm⁻¹, 393 cm⁻¹, 446 cm⁻¹, 645 cm⁻¹ und 675 cm⁻¹ ermittelt werden. Entsprechend der Gruppentheorie besitzt die h -YFeO₃-Struktur im defektfreien Zustand maximal 5 Moden. Auf Basis von gitterdynamischen Rechnungen von Iliev *et al.*²⁸³ für die Hochtemperaturphase YMnO₃ ($P6_3/mmc$) war es möglich, 5 der 8 Raman-Linien bei ~112 cm⁻¹ (E_{2g}), ~349 cm⁻¹ (E_{2g}), ~366 cm⁻¹ (E_{1g}), ~446 cm⁻¹ (E_{2g}) und ~645 cm⁻¹ (A_{1g}) zuzuordnen. Diese stimmen in guter Näherung mit experimentellen Daten für h -YMnO₃ (gemessen bei 1100 K)²⁹⁵ überein. Verunreinigungen wie z. B. Y₃Fe₅O₁₂ oder o -YFeO₃ (siehe zum Vergleich Abbildungen 40 und 54b) sind nicht erkennbar. Ebenfalls kann eine Kationenfehlordnung zwischen Fe³⁺ ($r \approx 0.58$ Å) und Y³⁺ ($r \approx 1.02$ Å)⁶⁸ ausgeschlossen werden, da Y³⁺-Ionen die kleinen trigonal-bipyramidalen Gitterplätze nicht besetzen können. Die Raman-Linien bei 287 cm⁻¹, 393 cm⁻¹ und 675 cm⁻¹ sind deshalb ein charakteristisches Indiz dafür, dass ein geringer Anteil der YFeO₃-Phase in der hexagonalen Symmetrie $P6_3cm$ vorliegen muss (mit * im Raman-Spektrum markiert). Diese Beobachtung konnte Jiang *et al.*¹⁶¹ mittels Mössbauer-Untersuchungen an h -YFeO₃-Pulvern ebenfalls demonstrieren. Aus den temperaturabhängigen Raman-Spektren ist ersichtlich, dass zwischen 830–900 °C

keine Nebenphasen gebildet werden und nur eine lokale Symmetrierniedrigung in der Kristallstruktur vorliegt (verzernte Fe^{3+} - und Y^{3+} -Koordinationssphären).

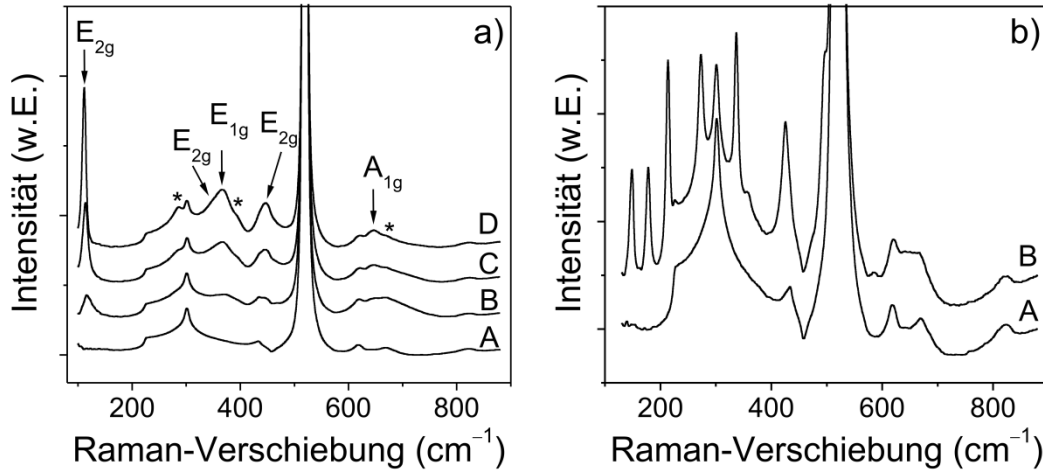


Abb. 54. (a) Raman-Spektren von einem Siliciumsubstrat (A) und einem mesoporösen h -YFeO₃-Dünnsfilm auf Silicium, der bei 830 °C (B), 865 °C (C) und 900 °C (C) kalziniert wurde. Das Symbol (*) weist auf unbekannte Raman-Moden hin. (b) Raman-Spektren von einem Siliciumsubstrat (A) und o -YFeO₃-Dünnsfilm, der bei 980 °C (B) kalziniert wurde.

Zum Schluss werden die optischen Eigenschaften von h -YFeO₃- und h -LuFeO₃-Dünnsfilmen diskutiert, die mittels Absorptionsspektroskopie analysiert wurden. Die untersuchten Proben besitzen eine gelbe Farbe, eine Schichtdicke von (110 ± 5) nm sowie eine Korngröße von ~ 15 nm. In Abbildung 55 sind Absorptionsspektren beider Materialien präsentiert, die nahezu zwei identische Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektralbereich bei ~ 530 nm (2.34 eV) und ~ 430 nm (2.88 eV) aufweisen und grünem bzw. indigoblauem Licht entsprechen. Diese breiten Maxima stellen vermutlich, aufgrund ihrer beträchtlichen Intensität, LMCT-Übergänge von $\text{O}^{2-}(2p)$ zu $\text{Fe}^{3+}(3d)$ Orbitalen dar. Es kann aber an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dass ebenfalls d - d -Übergänge von Fe^{3+} -Ionen stattfinden. Solche Kristallfeldübergänge sind in h -SEFeO₃ aufgrund einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen Fe^{3+} -Ionen trotz Spin-Verbot möglich.²⁴⁷ In einer Arbeit von Pavlov *et al.*²⁹⁶, in der theoretische Rechnungen auf Grundlage der Kristallfeldtheorie durchgeführt wurden, geht man von kombinierten Kristallfeld- und LMCT-Übergängen zwischen 1.9–3.0 eV aus. Ebenfalls wurden von Pavlov *et al.* zwei d - d -Übergänge im infraroten Spektralbereich bei ~ 1.0 eV (1240 nm) und ~ 1.3 eV (954 nm) berechnet sowie für ultradünne h -HoFeO₃-, h -ErFeO₃- und h -LuFeO₃-Dünnsfilme insgesamt vier optische Übergänge bei ~ 2.3 eV, ~ 3.0 eV, ~ 3.8 eV und ~ 5.0 eV experimentell ermittelt. Um die Anzahl sowie den Charakter (direkt vs. indirekt) der optischen Übergänge in mesoporösen h -LuFeO₃- und h -YFeO₃-Dünnsfilmen zu ermitteln, wurden die experimentell be-

stimmten Absorptionskoeffizienten (für $\alpha^{1/2}$ und α^2) gegen die eingestrahlte Photonenenergie grafisch aufgetragen (siehe Abbildung 55).

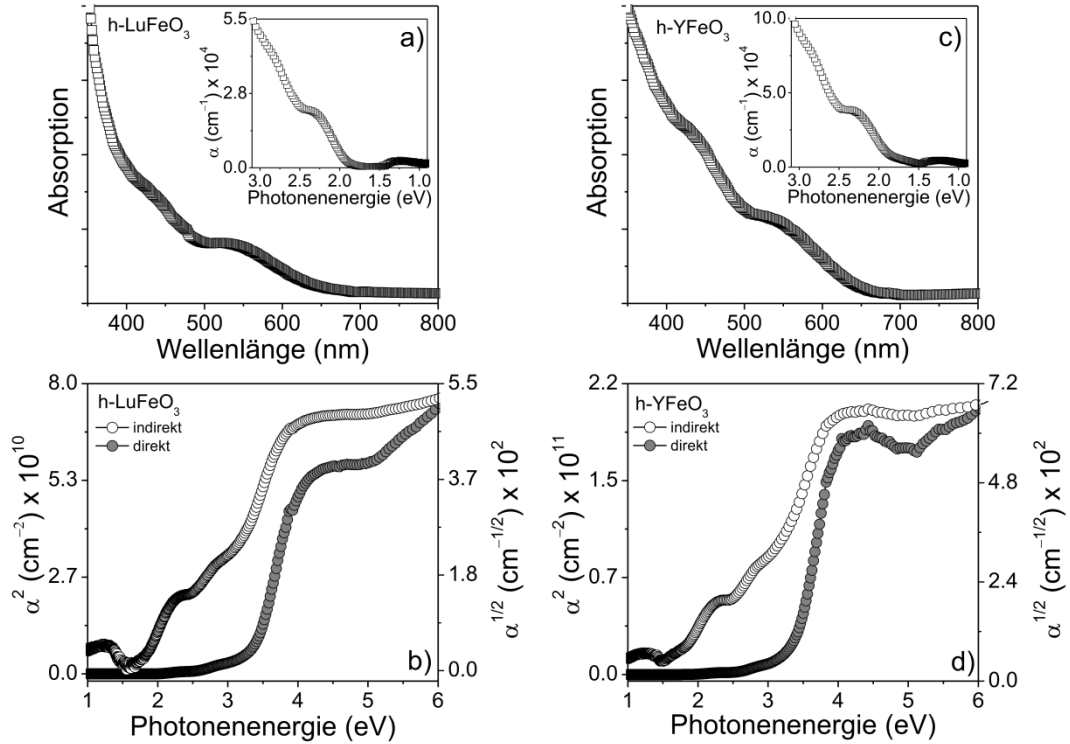


Abb. 55. Absorptionsspektren von mesoporösen h -LuFeO₃- (a) und h -YFeO₃-Dünnschichten (c) auf Quarz. In den Bildausschnitten wird α als Funktion von $h\nu$ dargestellt. Auftragungen von direkten und indirekten optischen Übergängen von h -LuFeO₃- (b) und h -YFeO₃-Proben (d). Die Materialien wurden jeweils bei 900 °C kalziniert.

In den oben gezeigten Auftragungen konnten für h -LuFeO₃ vier indirekte optische Übergänge bei ~ 1.25 eV (992 nm), ~ 2.35 eV (528 nm), ~ 2.85 eV (435 nm) und ~ 3.90 eV (318 nm) sowie zwei direkte Übergänge bei ~ 3.35 eV (270 nm) und ~ 5.08 eV (244 nm) ermittelt werden. Der indirekte Übergang im infraroten Spektralbereich stellt einen $3d$ -Kristallfeldübergang dar und konnte nach theoretischen Vorhersagen erstmals auch experimentell bestätigt werden. Die optischen Übergänge zwischen 2–3 eV können vermutlich gemischten d - d - und LMCT-Übergängen zugeschrieben werden, während oberhalb von 3 eV ausschließlich LMCT-Übergänge von O²⁻($2p$) zu Fe³⁺($3d$) Orbitalen stattfinden.²⁹⁶ Im Vergleich dazu besitzt h -YFeO₃ analoge optische Übergänge. Insgesamt konnten vier indirekte Übergänge bei ~ 1.25 eV (992 nm), ~ 2.30 eV (539 nm), ~ 2.80 eV (443 nm) und 3.80 eV (~ 326 nm) sowie zwei direkte Übergänge bei 3.33 eV (~ 372 nm) und ~ 5.02 eV (247 nm) beobachtet werden. Die Ermittlung der Bandlückenenergien war auf Grundlage der optischen Daten allein nicht möglich.

7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Bereits in den 1960er Jahren wurden erstmals Tenside und rund dreißig Jahre später auch Blockcopolymere für die Präparation von nanoporösen Festkörpern eingesetzt.²⁸ Basierend auf Flüssigkristall-Templatverfahren ist es heutzutage für eine begrenzte Anzahl von Stoffsystemen möglich, maßgeschneiderte „Nano-Löcher“ in chemisch variabler Umgebung zu erzeugen.²² Im Vergleich zur kostenintensiven Lithografiertechnik stellt die spontane Selbstorganisation von Blockcopolymeren eine innovative Methode dar, um nanoporöse Dünnschichten herzustellen. Solche Werkstoffe werden für eine Vielzahl von technologischen und materialwissenschaftlichen Anwendungen benötigt und besitzen ein hohes Anwendungspotenzial als Kompositmaterialien.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass mesoporöse magnetische Metalloxide wie MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$), CdFe_2O_4 , $\text{SE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{SE} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$) und SEFeO_3 ($\text{SE} = \text{Lu}, \text{Y}$) über ein spezielles Tauchverfahren hergestellt werden können. Bei diesem Syntheseverfahren wird die Mesostrukturierung der nanokristallinen Dünnschicht-Materialien durch die Selbstorganisation eines amphiphilen Diblockcopolymers („KLE“) erreicht, welches als Templat fungiert. Die hergestellten Metalloxidsysteme besitzen wohldefinierte geordnete Porenstrukturen, Schichtdicken von mehreren hundert Nanometern und weisen zudem hohe spezifische Oberflächen auf.

Neben der Herstellung dieser schwer zugänglichen ternären Metalloxide, standen sowohl die Charakterisierung der Mesostruktur als auch die Untersuchung der materialspezifischen Eigenschaften im Vordergrund. Zur exakten Beschreibung der Porenstruktur sind verschiedene bildgebende Methoden wie AFM, REM und TEM eingesetzt worden, um Informationen über die Porengestalt und -größe zu erhalten. Ergänzend dazu wurden Techniken wie GISAXS und Physisorption verwendet, um die innere Struktur der Dünnschichten umfassend zu charakterisieren. Die atomare Zusammensetzung wurde mittels WAXS-, XPS- und Raman-Experimenten untersucht. Zur Beurteilung der optischen und magnetischen Eigenschaften sind Analyseverfahren wie Absorptionsspektroskopie und SQUID-Magnetometrie zum Einsatz gekommen. Mithilfe von thermogravimetrischen Analysen (TGA-MS) konnten grundlegende Erkenntnisse über das thermisch induzierte Schrumpfverhalten der Dünnschichten gewonnen werden.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Charakterisierung der nanokristallinen Chrom- und Eisen-Spinelle vorgestellt. Dabei hat sich herausgestellt, dass sich sowohl die atomare Zusammensetzung als auch die magnetischen Eigenschaften von mesoporösen CoCr_2O_4 -Dünnschichten bei einer Korngröße von ~ 10 nm nicht wesentlich vom Bulkmaterial unterscheiden. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass sich die mesoporöse Dünnschichtstruktur positiv auf die Magnetisierungseigenschaften auswirken kann (z. B. Erhöhung der Koerzitivfeldstärke). Im Vergleich dazu besitzen die mesoporösen CdFe_2O_4 -Dünnschichten (Korngröße ~ 14 nm) sowohl

unterschiedliche magnetische als auch strukturelle Eigenschaften, was SQUID-Messungen und XPS-Studien zweifelsfrei belegen. So konnte nachgewiesen werden, dass mesoporöse CdFe_2O_4 -Dünnschichten ferrimagnetische Eigenschaften aufweisen und sich daher als magnetischer Werkstoff (z. B. als Transformator) eignen könnten. Der unerwartete Magnetismus kann durch eine invertierte Kationenverteilung in der Kristallstruktur erklärt werden. Diese Kationenfehlordnung führt ebenfalls zu einem veränderten Absorptionsverhalten.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde versucht, ferrimagnetische Seltenerd-Eisen-Granate in mesoporöser Form herzustellen. Dabei konnte ein ungewöhnliches Kristallisationsverhalten der eingangs amorphen $\text{SE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschichten beobachtet werden. So war es möglich, metastabile Seltenerd-Eisenoxide wie $\text{SE}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$ und $h\text{-SEFeO}_3$ während der thermischen Behandlung zu identifizieren, die sich in einem sehr kleinen Temperaturbereich bilden. Dieses Erkenntnis wurde anschließend dazu genutzt, um mesoporöse SEFeO_3 herzustellen und deren Kristallisationsverhalten (Y, La–Lu, mit Ausnahme von Ce und Pm) zu untersuchen, worauf später noch eingegangen wird. Die gebildeten Übergangsphasen konnten durch kontrollierte Wärmebehandlung vollständig in die Granat-Phase überführt werden, wobei die mesoporöse Struktur trotz Kornwachstum intakt bleibt. Aufgrund der kleinen magnetischen Domänenstruktur von etwa 23–30 nm eignen sich die hergestellten mesoporösen $\text{SE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ausgezeichnet für magnetische Speichermaterialien (z. B. Magnetblasenspeicher, Magnetköpfe, usw.).

Bei der Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von $h\text{-SEFeO}_3$ -Dünnschichten konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass SE^{3+} -Ionen mit kleinem Kationenradius (Eu–Lu, Y) bevorzugt in der $h\text{-SEFeO}_3$ -Struktur kristallisieren. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass diese nur bis zu einer Korngröße von ungefähr 16 nm thermodynamisch stabil sind und sich oberhalb von diesem Wert in die $o\text{-SEFeO}_3$ -Struktur umwandeln. LaFeO_3 , PrFeO_3 und NdFeO_3 kristallisierten nicht in der hexagonalen Struktur. Ebenfalls konnte der Nachweis erbracht werden, dass sich das verwendete Syntheseverfahren auch für die Herstellung von mesoporösen Mischkristallen wie $\text{Dy}_{1/3}\text{Ho}_{1/3}\text{Er}_{1/3}\text{FeO}_3$ und MCrFeO_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) bestens eignet, ohne dass Entmischungsphänomene auftreten.

Im Anschluss an diese Arbeit ist geplant, die multiferroischen Eigenschaften der $h\text{-SEFeO}_3$ -Dünnschichten zu untersuchen, da diese ein breites technisches Anwendungspotenzial besitzen könnten (z. B. als ferroelektrischer Arbeitsspeicher). Ergänzend soll untersucht werden, ob metastabile Phasen wie $\text{Y}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$ oder $\text{Gd}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$ nanokristallin hergestellt werden können, da sie in mikrokristalliner Form nicht bekannt sind. Die Mesoporen der präparierten Metalloxidsysteme könnten als Wirt-Gast-Systeme dienen und zukünftig mit (anti-)ferromagnetischen Stoffen befüllt werden, so dass gezielt anisotrope magnetische Eigenschaften wie Koerzitivfeldstärke, Sättigungsmagnetisierung und Curie-Temperatur anwendungsspezifisch „angepasst“ werden können.

8. LITERATURVERZEICHNIS

1. Goesmann, H.; Feldmann, C., Nanoparticulate Functional Materials. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 1362-1395.
2. Suryanarayana, C., Nanocrystalline Materials. *Int. Mater. Rev.* **1995**, *40*, 41-64.
3. Hillhouse, H. W.; Beard, M. C., Solar cells from colloidal nanocrystals: Fundamentals, materials, devices, and economics. *Curr. Opin. Colloid In.* **2009**, *14*, 245-259.
4. Zhang, S.; Sun, D.; Fu, Y. Q.; Du, H. J., Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review. *Surf. Coat. Tech.* **2003**, *167*, 113-119.
5. Leslie-Pelecky, D. L.; Rieke, R. D., Magnetic properties of nanostructured materials. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1770-1783.
6. Gubin, S. P.; Koksharov, Y. A.; Khomutov, G. B.; Yurkov, G. Y., Magnetic nanoparticles: Preparation methods, structure and properties. *Usp. Khim.* **2005**, *74*, 539-574.
7. Batlle, X.; Labarta, A., Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2002**, *35*, R15-R42.
8. Landrum, G. A.; Dronskowski, R., Ferromagnetism in transition metals: A chemical bonding approach. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1999**, *38*, 1390-1393.
9. Wolf, W. P., Ferrimagnetism. *Rep. Prog. Phys.* **1961**, *24*, 212-303.
10. Simon, G., Die Dämpfung elastischer Wellen hoher Frequenz in kubischen, ferromagnetischen Einkristallen. *Ann. Phys. Berlin* **1957**, *456*, 23-35.
11. Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schuth, F., Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 1222-1244.
12. Gupta, A. K.; Gupta, M., Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* **2005**, *26*, 3995-4021.
13. Levy, B., Photochemistry of nanostructured materials for energy applications. *J. Electroceram.* **1997**, *1*, 239-272.

-
14. Kwak, M. K.; Pang, C.; Jeong, H. E.; Kim, H. N.; Yoon, H.; Jung, H. S.; Suh, K. Y., Towards the Next Level of Bioinspired Dry Adhesives: New Designs and Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3606-3616.
15. Prasad, A. K. S. K.; Nienow, J. A.; Hargraves, P., Plicate Species of the Diatom Genus *Thalassiosira* (Bacillariophyta) from the Atlantic and Gulf Coasts of Southeastern United States, with the Description of *T. livingstoniorum* sp. nov. *P. Acad. Nat. Sci. Phila.* **2011**, *161*, 1-34.
16. Ensikat, H. J.; Ditsche-Kuru, P.; Neinhuis, C.; Barthlott, W., Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 152-161.
17. Bhushan, B., Biomimetics inspired surfaces for drag reduction and oleophobicity/philiicity. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 66-84.
18. Roland, E.; Kleinschmit, P., Zeolites. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.
19. Suib, S. L., Zeolitic and layered materials. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 803-826.
20. Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K., Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739-1758.
21. Ferey, G., Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.
22. Schuth, F., Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, *42*, 3604-3622.
23. Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* **1998**, *279*, 548-552.
24. Yang, P. D.; Zhao, D. Y.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813-2826.
25. Choi, S. Y.; Mamak, M.; Coombs, N.; Chopra, N.; Ozin, G. A., Thermally stable two-dimensional hexagonal mesoporous nanocrystalline anatase, meso-nc-TiO₂: Bulk and crack-free thin film morphologies. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 335-344.

-
26. Grosso, D.; Boissiere, C.; Smarsly, B.; Brezesinski, T.; Pinna, N.; Albouy, P. A.; Amenitsch, H.; Antonietti, M.; Sanchez, C., Periodically ordered nanoscale islands and mesoporous films composed of nanocrystalline multimetallic oxides. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 787-792.
27. Förster, S., Amphiphilic block copolymers for templating applications. *Top. Curr. Chem.* **2003**, *226*, 1-28.
28. Brinker, C. J.; Lu, Y. F.; Sellinger, A.; Fan, H. Y., Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579-585.
29. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
30. Thomas, A.; Schlaad, H.; Smarsly, B.; Antonietti, M., Replication of Lyotropic Block Copolymer Mesophases into Porous Silica by Nanocasting: Learning about Finer Details of Polymer Self-Assembly. *Langmuir* **2003**, *19*, 4455-4459.
31. Eerenstein, W.; Mathur, N. D.; Scott, J. F., Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* **2006**, *442*, 759-765.
32. Hur, N.; Park, S.; Sharma, P. A.; Ahn, J. S.; Guha, S.; Cheong, S. W., Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature* **2004**, *429*, 392-395.
33. Zhang, X. W.; Zunger, A., Diagrammatic Separation of Different Crystal Structures of A_2BX_4 Compounds Without Energy Minimization: A Pseudopotential Orbital Radii Approach. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1944-1952.
34. Hastings, J. M.; Corliss, L. M., Neutron Diffraction Study of Manganese Ferrite. *Phys. Rev.* **1956**, *104*, 328-331.
35. Ostorero, J.; Mauger, A.; Guillot, M.; Derory, A.; Escorne, M.; Marchand, A., Influence of topological frustration on the magnetic properties of the normal oxyspinel $CdFe_2O_4$. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 391-395.
36. Zhang, S. B.; Wei, S. H., Self-doping of cadmium stannate in the inverse spinel structure. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1376-1378.
37. Johnston, D. C.; Prakash, H.; Zachariasen, W. H.; Viswanathan, R., High temperature superconductivity in the Li-Ti-O ternary system. *Mater. Res. Bull.* **1973**, *8*, 777-784.

-
38. Yamasaki, Y.; Miyasaka, S.; Kaneko, Y.; He, J.-P.; Arima, T.; Tokura, Y., Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 207204.
39. Lu, G. X.; Li, S. B., Hydrogen production by H₂S photodecomposition on ZnFe₂O₄ catalyst. *Int. J. Hydrogen. Energ.* **1992**, *17*, 767-770.
40. Dom, R.; Subasri, R.; Radha, K.; Borse, P. H., Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe₂O₄ (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. *Solid State Commun.* **2011**, *151*, 470-473.
41. Meng, W. Q.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X., Photocatalytic activity of highly porous zinc ferrite prepared from a zinc-iron(III)-sulfate layered double hydroxide precursor. *J. Porous Mat.* **2004**, *11*, 97-105.
42. Fino, D.; Russo, N.; Saracco, G.; Specchia, V., Catalytic removal of NO_x and diesel soot over nanostructure spinel-type oxides. *J. Catal.* **2006**, *242*, 38-47.
43. Kim, D. C.; Ihm, S. K., Application of spinel-type cobalt chromite as a novel catalyst for combustion of chlorinated organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 222-226.
44. Sloczynski, J.; Janas, J.; Machej, T.; Rynkowski, J.; Stoch, J., Catalytic activity of chromium spinels in SCR of NO with NH₃. *Appl. Catal. B Environ.* **2000**, *24*, 45-60.
45. Lewis, P. A., *Pigment Handbook: Properties and economics*. Wiley: 1988.
46. Buxbaum, G.; Pfaff, G., *Industrial inorganic pigments*. Wiley-VCH: 2005.
47. Grimes, N. W., The spinels: versatile materials. *Phys. Technol.* **1975**, *6*, 22.
48. Jonker, G. H., Zur Entwicklung elektrotechnischer Werkstoffe. *Angew. Chem. Ger. Edit.* **1964**, *76*, 175-183.
49. Konig, U., Manganese-zinc ferrites with high saturation polarisation. *J. Magn. Magn. Mater.* **1978**, *9*, 99-102.
50. Rezlescu, E.; Rezlescu, N.; Pasnicu, C.; Craus, M. L.; Popa, D. P., The influence of additives on the properties of Ni-Zn ferrite used in magnetic heads. *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *117*, 448-454.
51. Bayhan, M.; Hashemi, T.; Brinkman, A. W., Sintering and humidity-sensitive behaviour of the ZnCr₂O₄-K₂CrO₄ ceramic system. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 6619-6623.

-
52. Pokhrel, S.; Jeyaraj, B.; Nagaraja, K. S., Humidity-sensing properties of ZnCr₂O₄-ZnO composites. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 3543-3548.
53. Casado, P. G.; Rasines, I., Preparation and crystal data of the spinel series Co_{1+2s}Cr_{2-3s}Sb_sO₄ ($0 \leq s \leq \frac{2}{3}$). *Polyhedron* **1986**, *5*, 787-789.
54. Levy, D.; Diella, V.; Pavese, A.; Dapiaggi, M.; Sani, A., *P-V* equation of State, thermal expansion, and *P-T* stability of synthetic zincochromite (ZnCr₂O₄ spinel). *Am. Miner.* **2005**, *90*, 1157-1162.
55. Evans, B. J.; Hafner, S. S.; Weber, H. P., Electric Field Gradients at ⁵⁷Fe in ZnFe₂O₄ and CdFe₂O₄. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5282-5288.
56. Hill, R. J.; Craig, J. R.; Gibbs, G. V., Systematics of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals* **1979**, *4*, 317-339.
57. Sickafus, K. E.; Wills, J. M.; Grimes, N. W., Structure of Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 3279-3292.
58. Verwey, E. J. W.; Heilmann, E. L., Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinel. *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 174-180.
59. Robl, R., Über ferromagnetische Eisenoxyde. *Angew. Chem. Ger. Edit.* **1958**, *70*, 367-371.
60. O'Neill, H. S. C.; Navrotsky, A., Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *Am. Miner.* **1983**, *68*, 181-194.
61. Fagherazzi, G.; Garbassi, F., X-ray diffraction measurements of the cation distributions in spinel structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, *5*, 18-23.
62. Grimes, R. W.; Anderson, A. B.; Heuer, A. H., Predictions of cation distributions in AB₂O₄ spinels from normalized ion energies. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1-7.
63. Dunitz, J. D.; Orgel, L. E., Electronic properties of transition-metal oxides-II: Cation distribution amongst octahedral and tetrahedral sites. *J. Phys. Chem. Solids* **1957**, *3*, 318-323.
64. McClure, D. S., The distribution of transition metal cations in spinels. *J. Phys. Chem. Solids* **1957**, *3*, 311-317.

-
65. Jarocki, E.; Kubel, W.; Wenda, J., The Oxygen Parameter of CdFe_2O_4 . *Phys. Status Solidi* **1969**, *34*, K17-K19.
66. Kimball, G. E., Directed Valence. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 188-198.
67. O'Neill, H. S. C.; Navrotsky, A., Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *Am. Mineral.* **1983**, *68*, 181-194.
68. Shannon, R., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751-767.
69. Verwey, E. J. W., Oxyd-Systeme mit interessanten elektrischen und magnetischen Eigenschaften. *Angew. Chem. Ger. Edit.* **1954**, *66*, 189-192.
70. Néel, L., Magnetism and Local Molecular Field. *Science* **1971**, *174*, 985-992.
71. Smit, J.; Wijn, H. P. J., *Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications*. Wiley: 1959; Vol. 1.
72. Schwenck, K., *Wörterbuch der deutschen Sprache: in Beziehung auf Abstammung und Begriffsbildung*. J.D. Sauerländer: 1838.
73. Morteani, G.; Grundmann, G., Im Glutofen der Scherzone. Die Entstehung der Granate in der Metamorphose am Beispiel Zillertal. *extraLapis* **1995**, *9*, 48-58.
74. Yoder, H. S.; Keith, M. L., Complete substitution of aluminum for silicon: The system $3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. *Am. Mineral.* **1951**, *36*, 519-533.
75. Ikesue, A.; Kinoshita, T.; Kamata, K.; Yoshida, K., Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 1033-1040.
76. Lu, J.; Ueda, K.; Yagi, H.; Yanagitani, T.; Akiyama, Y.; Kaminskii, A. A., Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) nanocrystalline ceramics - a new generation of solid state laser and optical materials. *J. Alloy. Compd.* **2002**, *341*, 220-225.
77. Bertaut, F.; Forrat, F., Structure des ferrites ferrimagnétiques des terres rares (Structure of the Ferrimagnetic Rare Earth Ferrites). *C.R. Hebd. Acad. Sci.* **1956**, *242*, 382-384.

-
78. Dillon, J. F., Optical Properties of Several Ferrimagnetic Garnets. *J. Appl. Phys.* **1958**, 29, 539-541.
79. Clogston, A. M., Optical Faraday rotation in ferrimagnetic garnets. *J. Phys.-Paris* **1959**, 20, 151-154.
80. Scott, G. B.; Lacklison, D. E.; Page, J. L., The effect of octahedral Fe^{3+} and tetrahedral Fe^{3+} dilution on the Faraday spectra of bismuth-doped iron garnets *J. Phys. C Solid State* **1975**, 8, 519-529.
81. Zenkov, A. V.; Moskvina, A. S., Bismuth-induced increase of the magneto-optical effects in iron garnets: a theoretical analysis. *J. Phys. Condens. Mat.* **2002**, 14, 6957-6968.
82. Schmitt, H. J.; Dammann, H., Optische Zirkulatoren und Isolatoren – Magnetische Bauelemente für die optische Nachrichtentechnik. *Physik in unserer Zeit* **1987**, 18, 130–136.
83. Schatz, P. N.; McCaffery, A. J., The Faraday effect. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1969**, 23, 552-584.
84. Giraud-Cotton, S.; Kaftandjian, V. P.; Klein, L., Magnetic optical activity in intense laser fields. I. Self-rotation and Verdet constant. *Phys. Rev. A* **1985**, 32, 2211-2222.
85. Serga, A. A.; Chumak, A. V.; Hillebrands, B., YIG magnonics. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2010**, 43, 264002.
86. Pardavi-Horvath, M., Microwave applications of soft ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 215, 171-183.
87. Hansen, P.; Krumme, J. P., Magnetic and magneto-optical properties of garnet films. *Thin Solid Films* **1984**, 114, 69-107.
88. Ozgur, U.; Alivov, Y.; Morkoc, H., Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **2009**, 20, 789-834.
89. Sugimoto, M., The past, present, and future of ferrites. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 269-280.
90. Liebertz, J., Synthetic Precious Stones. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1973**, 12, 291-298.

-
91. Kestigian, M., Yttrium-Iron Garnet Single-Crystal Growth by the Combined Czochralski-Molten Salt Solvent Technique. *J. Am. Ceram. Soc.* **1967**, *50*, 165-166.
92. Nielsen, J. W.; Dearborn, E. F., The growth of single crystals of magnetic garnets. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *5*, 202-207.
93. Rudness, R. G.; Kebler, R. W., Growth of Single Crystals of Incongruently Melting Yttrium Iron Garnet by Flame Fusion Process. *J. Am. Ceram. Soc.* **1960**, *43*, 17-22.
94. Kimura, S.; Shindo, I., Single crystal growth of YIG by the floating zone method. *J. Cryst. Growth* **1977**, *41*, 192-198.
95. Fernandez-Garcia, L.; Suarez, M.; Menendez, J. L., Synthesis of mono and multidomain YIG particles by chemical coprecipitation or ceramic procedure. *J. Alloy. Compd.* **2010**, *495*, 196-199.
96. Ramesh, T.; Shinde, R. S.; Murthy, S. R., Low Temperature Sintering of YIG Using Microwave Sintering Method. *Integr. Ferroelectr.* **2010**, *118*, 67-75.
97. Jafelicci, M.; Godoi, R. H. M., Preparation and characterization of spherical yttrium iron garnet via coprecipitation. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *226*, 1421-1423.
98. Guo, L.; Huang, K.; Chen, Y.; Li, G.; Yuan, L.; Peng, W.; Yuan, H.; Feng, S., Mild hydrothermal synthesis and ferrimagnetism of $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnets. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1048-1053.
99. Guo, L.; Yuan, H. M.; Huang, K. K.; Yuan, L.; Liu, S. K.; Feng, S. H., Hydrothermal Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Rare Earth Iron Garnets $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. *Chem. Res. Chinese. U.* **2011**, *27*, 715-719.
100. Mergen, A.; Qureshi, A., Characterization of YIG nanopowders by mechanochemical synthesis. *J. Alloy. Compd.* **2009**, *478*, 741-744.
101. Vaqueiro, P.; CrosnierLopez, M. P.; LopezQuintela, M. A., Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles. *J. Solid State Chem.* **1996**, *126*, 161-168.
102. Todorovska, R.; Groudeva-Zotova, S.; Todorovsky, D.; Tzvetkov, G.; Stefanov, P., Highly crystalline $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ thin films by citric spray pyrolysis. *J. Mater. Synth. Process* **2002**, *10*, 283-288.

-
103. Vaqueiro, P.; Lopez-Quintela, M. A., Influence of complexing agents and pH on Yttrium-iron garnet synthesized by the sol-gel method. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2836-2841.
104. Guo, X. Z.; Ravi, B. G.; Devi, P. S.; Hanson, J. C.; Margolies, J.; Gambino, R. J.; Parise, J. B.; Sampath, S., Synthesis of yttrium iron garnet (YIG) by citrate-nitrate gel combustion and precursor plasma spray processes. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *295*, 145-154.
105. Vajargah, S. H.; Hosseini, H. R. M.; Nemati, Z. A., Preparation and characterization of yttrium iron garnet (YIG) nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate-citrate gel. *J. Alloy. Compd.* **2007**, *430*, 339-343.
106. Patron, L.; Carp, O.; Mindru, I.; Marinescu, G.; Hanss, J.; Reller, A., Thermal analysis of some polynuclear coordination compounds as precursors of iron garnets ($M_3Fe_5O_{12}$, $M=Y^{3+}$ or Er^{3+}). *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *92*, 307-312.
107. Inoue, M.; Nishikawa, T.; Inui, T., Glycothermal synthesis of rare earth iron garnets. *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 856-860.
108. Hosokawa, S.; Jeon, H. J.; Iwamoto, S.; Inoue, M., Synthesis of Rare Earth Iron-Mixed Oxide Nanoparticles by Solvothermal Methods. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 2847-2853.
109. Geller, S.; Gilleo, M. A., The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$. *J. Phys. Chem. Solids* **1957**, *3*, 30-36.
110. Weidenborner, J. E., Least squares refinement of the structure of gadolinium-iron garnet $Gd_3Fe_2Fe_3O_{12}$. *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 1051-1056.
111. Fuess, H.; Bassi, G.; Bonnet, M.; Delapalme, A., Neutron scattering length of terbium structure refinement and magnetic moments of terbium iron garnet. *Solid State Commun.* **1976**, *18*, 557-562.
112. Bertaut, F.; Forrat, F., Etude des paramètres des grenats. *C.R. Hebd. Acad. Sci.* **1957**, *244*, 96-99.
113. Menzer, G., Die Kristallstruktur von Granat. *Zbl. Geo. Pal.* **1925**, 344-345.
114. Menzer, G., Die Kristallstruktur von Granat. *Z. Kristallogr.* **1926**, *63*, 157-158.
115. Menzer, G., Die Kristallstruktur der Granate. *Z. Kristallogr.* **1928**, *69*, 300-396.

-
116. Sirdeshmukh, D. B.; Sirdeshmukh, L.; Subhadra, K. G.; Rao, K. K.; Laxman, S. B., Systematic hardness measurements on some rare earth garnet crystals. *B. Mat. Sci.* **2001**, *24*, 469-473.
117. Zemmann, J., Zur Kristallchemie der Granate. *Contrib. Mineral. Petr.* **1962**, *8*, 180-188.
118. Jia, Y. Q., Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions. *J. Solid State Chem.* **1991**, *95*, 184-187.
119. Geller, S.; Williams, H. J.; Sherwood, R. C.; Espinosa, G. P., Magnetic and Crystallographic Studies of Substituted Gadolinium Iron Garnets. *J. Appl. Phys.* **1965**, *36*, 88-100.
120. Hock, R.; Fuess, H.; Vogt, T.; Bonnet, M., Crystallographic distortion and magnetic structure of terbium iron garnet at low temperatures. *J. Solid State Chem.* **1990**, *84*, 39-51.
121. Euler, F.; Bruce, J. A., Oxygen Coordinates of Compounds with Garnet Structure. *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 971-978.
122. Bonnet, M.; Delapalme, A.; Fuess, H.; Thomas, M., Refinement of the structure of yttrium iron garnet (YIG). A case of severe extinction and absorption. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* **1975**, *31*, 2233-2240.
123. Anderson, P. W., Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350-356.
124. Anderson, P. W., New Approach to the Theory of Superexchange Interactions. *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 2-13.
125. Néel, L., Propriétés magnétiques des ferrites: Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys.-Paris* **1948**, *3*, 137-198.
126. Geller, S.; Williams, H. J.; Sherwood, R. C.; Espinosa, G. P., Substitutions of divalent manganese, iron and nickel in yttrium iron garnet. *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, *23*, 1525-1540.
127. Anderson, E. E., Molecular Field Model and the Magnetization of YIG. *Phys. Rev.* **1964**, *134*, 1581-1585.
128. Rodic, D.; Mitric, M.; Tellgren, R.; Rundlof, H.; Kremenovic, A., True magnetic structure of the ferrimagnetic garnet $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and magnetic moments of iron ions. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *191*, 137-145.

-
129. Gilleo, M. A.; Geller, S., Magnetic and Crystallographic Properties of Substituted Yttrium-Iron Garnet, $3Y_2O_3 \cdot xM_2O_3 \cdot (5-x)Fe_2O_3$. *Phys. Rev.* **1958**, *110*, 73-78.
130. Gilleo, M. A., Superexchange interaction in ferrimagnetic garnets and spinels which contain randomly incomplete linkages. *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, *13*, 33-39.
131. Geller, S.; Remeika, J. P.; Sherwood, R. C.; Williams, H. J.; Espinosa, G. P., Magnetic Study of the Heavier Rare-Earth Iron Garnets. *Phys. Rev.* **1965**, *137*, 1034-1038.
132. Hamer, A. M.; Livingstone, S. E., The magnetic moments and electronic spectra of lanthanide chelates of 2-thenoyltrifluoroacetone. *Transit. Met. Chem.* **1983**, *8*, 298-304.
133. Winkler, G., *Magnetic garnets*. Vieweg Tracts in Pure and Applied Physics, Vol. 5: F. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1981.
134. Pauthenet, R., Les propriétés magnétiques des ferrites d'yttrium et de terres rares de formule $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$. *Ann. Phys.-Paris* **1958**, *3*, 424-462.
135. Néel, L.; Pauthenet, R.; Dreyfus, B., Chapter VII The Rare Earth Garnets. In *Progress in Low Temperature Physics*, Gorter, C. J., Ed. Elsevier: 1964; Vol. 4, pp 344-383.
136. Marezio, M.; Remeika, J. P.; Dernier, P. D., The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites. *Acta Crystall. B Stru.* **1970**, *B 26*, 2008-2022.
137. Lu, H. M.; Meng, X. K., Morin Temperature and Néel Temperature of Hematite Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21291-21295.
138. Kurtzig, A. J.; Wolfe, R.; Lecraw, R. C.; Nielsen, J. W., MAGNETO-OPTICAL PROPERTIES OF A GREEN ROOM-TEMPERATURE FERROMAGNET: $FeBO_3$. *Appl. Phys. Lett.* **1969**, *14*, 350-353.
139. Dzyaloshinsky, I., A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *4*, 241-255.
140. Moriya, T., Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Phys. Rev.* **1960**, *120*, 91-98.
141. Mathur, S.; Veith, M.; Rapalaviciute, R.; Shen, H.; Goya, G. F.; Martins, W. L.; Berquo, T. S., Molecule derived synthesis of nanocrystalline $YFeO_3$ and

investigations on its weak ferromagnetic behavior. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1906-1913.

142. Maziewski, A.; Szymczak, R., Visual observation of phase domains in dysprosium orthoferrite. *J. Phys. D Appl. Phys.* **1977**, *10*, L37-&.

143. Tokunaga, Y.; Furukawa, N.; Sakai, H.; Taguchi, Y.; Arima, T. H.; Tokura, Y., Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 558-562.

144. Acharya, S.; Mondal, J.; Ghosh, S.; Roy, S. K.; Chakrabarti, P. K., Multiferroic behavior of lanthanum orthoferrite (LaFeO₃). *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 415-418.

145. Koblishka, M. R., Multiferroika. Materialien mit ferroelektrischer und -magnetischer Ordnung. *Physik in unserer Zeit* **2009**, *40*, 132-137.

146. Yamaguchi, O.; Takemura, H.; Yamashita, M.; Hayashida, A., Formation of Yttrium Iron Oxides Derived from Alkoxides. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1492-1494.

147. Wu, L.; Yu, J. C.; Zhang, L.; Wang, X.; Li, S., Selective self-propagating combustion synthesis of hexagonal and orthorhombic nanocrystalline yttrium iron oxide. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3666-3674.

148. Li, J.; Singh, U. G.; Schladt, T. D.; Stalick, J. K.; Scott, S. L.; Seshadri, R., Hexagonal YFe_{1-x}Pd_xO_{3-δ}: Nonperovskite Host Compounds for Pd²⁺ and Their Catalytic Activity for CO Oxidation. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6567-6576.

149. Bertaut, F.; Mareschal, J., Un Nouveau Type de Structure Hexagonale: AlTO₃. (T = Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er). *Cr. Hebd. Acad. Sci.* **1963**, *257*, 867-870.

150. Gibbs, A. S.; Knight, K. S.; Lightfoot, P., High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO₃. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*.

151. Bossak, A. A.; Graboy, I. E.; Gorbenko, O. Y.; Kaul, A. R.; Kartavtseva, M. S.; Svetchnikov, V. L.; Zandbergen, H. W., XRD and HREM Studies of Epitaxially Stabilized Hexagonal Orthoferrites RFeO₃ (R = Eu–Lu). *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1751-1755.

152. Akbashev, A. R.; Semisalova, A. S.; Perov, N. S.; Kaul, A. R., Weak ferromagnetism in hexagonal orthoferrites RFeO₃ (R = Lu, Er-Tb). *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*.

-
153. Jeong, Y. K.; Lee, J.-H.; Ahn, S.-J.; Song, S.-W.; Jang, H. M.; Choi, H.; Scott, J. F., Structurally Tailored Hexagonal Ferroelectricity and Multiferroism in Epitaxial YbFeO₃ Thin-Film Heterostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1450-1453.
154. Iida, H.; Koizumi, T.; Uesu, Y., Physical properties of new multiferroic hexagonal YbFeO₃ thin film. *Phase Transit.* **2011**, *84*, 747-752.
155. Inoue, M.; Nishikawa, T.; Nakamura, T.; Inui, T., Glycothermal reaction of rare-earth acetate and iron acetylacetonate: Formation of hexagonal REFeO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 2157-2160.
156. Hosokawa, S.; Jeon, H. J.; Inoue, M., Thermal stabilities of hexagonal and orthorhombic YbFeO₃ synthesized by solvothermal method and their catalytic activities for methane combustion. *Res. Chem. Intermediat.* **2011**, *37*, 291-296.
157. Mizoguchi, Y.; Onodera, H.; Yamauchi, H.; Kagawa, M.; Syono, Y.; Hirai, T., Mössbauer spectra and magnetic susceptibilities of ultrafine hexagonal RFeO₃ (R ≠ Eu, Yb) particles formed by the spray inductively coupled plasma technique. *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **1996**, *217*, 164-166.
158. van Aken, B. B.; Meetsma, A.; Palstra, T. T. M., Hexagonal LuMnO₃ revisited. *Acta Crystallogr. E* **2001**, *57*, I101-I103.
159. Tohei, T.; Moriwake, H.; Murata, H.; Kuwabara, A.; Hashimoto, R.; Yamamoto, T.; Tanaka, I., Geometric ferroelectricity in rare-earth compounds RGaO₃ and RInO₃. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*.
160. Mitsui, T., Ferroelectrics and Antiferroelectrics. In *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Martienssen, W.; Warlimont, H., Eds. Springer Berlin Heidelberg: 2005; pp 903-938.
161. Jiang, P.; Li, J.; Sleight, A. W.; Subramanian, M. A., New Oxides Showing an Intense Orange Color Based on Fe³⁺ in Trigonal-Bipyramidal Coordination. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5858-5860.
162. Geller, S., Crystal Structure of Gadolinium Orthoferrite, GdFeO₃. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1236-1239.
163. Magome, E.; Moriyoshi, C.; Kuroiwa, Y.; Masuno, A.; Inoue, H., Noncentrosymmetric Structure of LuFeO₃ in Metastable State. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 09ME06.

-
164. Baron, M.; Stepto, R. F. T., Definitions of basic terms relating to polymer liquid crystals - (IUPAC recommendations 2001). *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 493-509.
165. Tschierske, C.; Pelzl, G.; Diele, S., Definitionen von Grundbegriffen mit Bezug zu niedermolekularen und polymeren Flüssigkristallen. *Angew. Chem. Ger. Edit.* **2004**, *116*, 6340-6368.
166. Sanchez, C.; Boissiere, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L., Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 682-737.
167. Reuter, H.; Brandherm, M.-T., Neue Dimensionen beim Sol-Gel-Prozeß. *Angew. Chem. Ger. Edit.* **1995**, *107*, 1712-1713.
168. Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Schunk, P. R.; Frye, G. C.; Ashley, C. S., REVIEW OF SOL-GEL THIN-FILM FORMATION. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *147*, 424-436.
169. Brezesinski, T.; Smarsly, B.; Iimura, K.; Grosso, D.; Boissiere, C.; Amenitsch, H.; Antonietti, M.; Sanchez, C., Self-assembly and crystallization Behavior of mesoporous, crystalline HfO₂ thin films: A model system for the generation of mesostructured transition-metal oxides. *Small* **2005**, *1*, 889-898.
170. Brezesinski, T.; Wang, J.; Polleux, J.; Dunn, B.; Tolbert, S. H., Templated Nanocrystal-Based Porous TiO₂ Films for Next-Generation Electrochemical Capacitors. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1802-1809.
171. Brezesinski, T.; Wang, J.; Tolbert, S. H.; Dunn, B., Ordered mesoporous α -MoO₃ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 146-151.
172. Brezesinski, K.; Wang, J.; Haetge, J.; Reitz, C.; Steinmueller, S. O.; Tolbert, S. H.; Smarsly, B. M.; Dunn, B.; Brezesinski, T., Pseudocapacitive Contributions to Charge Storage in Highly Ordered Mesoporous Group V Transition Metal Oxides with Iso-Oriented Layered Nanocrystalline Domains. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6982-6990.
173. Feng, P. Y.; Bu, X. H.; Pine, D. J., Control of pore sizes in mesoporous silica templated by liquid crystals in block copolymer-cosurfactant-water systems. *Langmuir* **2000**, *16*, 5304-5310.
174. Smarsly, B.; Grosso, D.; Brezesinski, T.; Pinna, N.; Boissiere, C.; Antonietti, M.; Sanchez, C., Highly crystalline cubic mesoporous TiO₂ with 10-nm pore

diameter made with a new block copolymer template. *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 2948-2952.

175. Soler-illia, G. J. D.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J., Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093-4138.

176. Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024-6036.

177. Roth, S. V.; Dohrmann, R.; Dommach, M.; Kuhlmann, M.; Kroger, I.; Gehrke, R.; Walter, H.; Schroer, C.; Lengeler, B.; Muller-Buschbaum, P., Small-angle options of the upgraded ultrasmall-angle x-ray scattering beamline BW4 at HASYLAB. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*.

178. Scherrer, P., Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Gott.* **1918**, *26* 98-100.

179. Langford, J. I.; Wilson, A. J. C., Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 102-113.

180. Quickel, T. E.; Le, V. H.; Brezesinski, T.; Tolbert, S. H., On the Correlation between Nanoscale Structure and Magnetic Properties in Ordered Mesoporous Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) Thin Films. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2982-2988.

181. Haetge, J.; Suchomski, C.; Brezesinski, T., Ordered Mesoporous MFe₂O₄ (M = Co, Cu, Mg, Ni, Zn) Thin Films with Nanocrystalline Walls, Uniform 16 nm Diameter Pores and High Thermal Stability: Template-Directed Synthesis and Characterization of Redox Active Trevorite. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11619-11626.

182. Patzke, G.; Binnewies, M., Solid solutions. *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 33-44.

183. Lee, S. W.; An, S. Y.; Kim, S. J.; Kim, C. S., Crystallographic and Mossbauer studies of CoFeCrO₄. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *239*, 76-78.

184. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.

-
185. Cseri, T.; Bekassy, S.; Kenessey, G.; Liptay, G.; Figueras, F., Characterization of metal nitrates and clay supported metal nitrates by thermal analysis. *Thermochim. Acta* **1996**, 288, 137-154.
186. Goodwin, A., Is Salt Melting When It Dissolves in Water? *J. Chem. Educ.* **2002**, 79, 393.
187. Wieczorek-Ciurowa, K.; Kozak, A. J., The Thermal Decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, 58, 647-651.
188. Malecki, A.; Malecka, B.; Gajerski, R.; Labus, S., Thermal decomposition of chromium(III) nitrate(V) nanohydrate - Different chromium oxides $\text{CrO}_{1.5+y}$ formation. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, 72, 135-144.
189. Mansour, S. A. A., Spectrothermal studies on the decomposition course of cobalt oxysalts Part II. Cobalt nitrate hexahydrate. *Mater. Chem. Phys.* **1994**, 36, 317-323.
190. Hagfeldt, A.; Gratzel, M., Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49-68.
191. Fernandez, A. L.; de Pablo, L., Formation and the colour development in cobalt spinel pigments. *Pigm. Res. Technol.* **2002**, 31, 350-356.
192. Keppler, H., The investigation of phase transitions by electronic absorption spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.* **1996**, 23, 288-296.
193. Singh, N.; Rhee, J. Y., Electronic Structures and Optical Properties of Spinel ZnCr_2O_4 . *J. Korean Phys. Soc.* **2010**, 57, 1233-1237.
194. Zenkov, A. V., Charge-Transfer Transitions and Optic Spectra of Chromites: A Model Computation. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, 111, 3864-3872.
195. Szymczak, H.; Wardzynski, W.; Pajaczkowska, A., Optical spectrum of antiferromagnetic spinels ZnCr_2O_4 . *J. Magn. Magn. Mater.* **1980**, 15-8, 841-842.
196. Dutton, S. E.; Huang, Q.; Tchernyshyov, O.; Broholm, C. L.; Cava, R. J., Sensitivity of the magnetic properties of the ZnCr_2O_4 and MgCr_2O_4 spinels to nonstoichiometry. *Phys. Rev. B* **2011**, 83.
197. Pailhe, N.; Wattiaux, A.; Gaudon, M.; Demourgues, A., Correlation between structural features and vis NIR spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite and AFe_2O_4 spinel oxides (A = Mg, Zn). *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 1040-1047.

-
198. Haber, J.; Nowotny, J.; Sikora, I.; Stoch, J., Electron spectroscopy in studies of surface segregation of Cr in Cr-doped CoO. *Appl. Surf. Sci.* **1984**, *17*, 324-330.
199. Kumar, L.; Mohanty, P.; Shripathi, T.; Rath, C., Appearance of Superparamagnetic Phase Below Curie Temperature in Cobalt Chromite Nanoparticles. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2009**, *1*, 199-203.
200. Shirley, D. A., High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709-4714.
201. Castle, J. E.; Salvi, A. M., Interpretation of the Shirley background in x-ray photoelectron spectroscopy analysis. *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films* **2001**, *19*, 1170-1175.
202. White, W. B.; DeAngelis, B. A., Interpretation of the vibrational spectra of spinels. *Spectrochim. Acta A-M.* **1967**, *23*, 985-995.
203. Lutz, H. D.; Muller, B.; Steiner, H. J., Lattice vibration spectra. LIX. Single crystal infrared and Raman studies of spinel type oxides. *J. Solid State Chem.* **1991**, *90*, 54-60.
204. Kant, C.; Deisenhofer, J.; Rudolf, T.; Mayr, F.; Schrettle, F.; Loidl, A.; Gnezdilov, V.; Wulferding, D.; Lemmens, P.; Tsurkan, V., Optical phonons, spin correlations, and spin-phonon coupling in the frustrated pyrochlore magnets CdCr_2O_4 and ZnCr_2O_4 . *Phys. Rev. B* **2009**, *80*.
205. Wang, Z.; O'Neill, H. S. C.; Lazor, P.; Saxena, S. K., High pressure Raman spectroscopic study of spinel MgCr_2O_4 . *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 2057-2061.
206. Wang, Z. W.; Lazor, P.; Saxena, S. K.; Artioli, G., High-pressure Raman spectroscopic study of spinel (ZnCr_2O_4). *J. Solid State Chem.* **2002**, *165*, 165-170.
207. Stanojevic, Z. V. M.; Romcevic, N.; Stojanovic, B., Spectroscopic study of spinel ZnCr_2O_4 obtained from mechanically activated $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ mixtures. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 903-907.
208. Yang, J.; Martens, W. N.; Frost, R. L., Transition of chromium oxyhydroxide nanomaterials to chromium oxide: a hot-stage Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 1142-1146.
209. Tomiyasu, K.; Fukunaga, J.; Suzuki, H., Magnetic short-range order and reentrant-spin-glass-like behavior in CoCr_2O_4 and MnCr_2O_4 by means of neutron scattering and magnetization measurements. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*.

-
210. Yamasaki, Y.; Miyasaka, S.; Kaneko, Y.; He, J. P.; Arima, T.; Tokura, Y., Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 207204.
211. Menyuk, N.; Dwight, K.; Wold, A., Ferrimagnetic spiral configurations in cobalt chromite. *J. Phys. Paris* **1964**, *25*, 528-536.
212. Lawes, G.; Melot, B.; Page, K.; Ederer, C.; Hayward, M. A.; Proffen, T.; Seshadri, R., Dielectric anomalies and spiral magnetic order in CoCr_2O_4 . *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 024413.
213. Kumar, N.; Sundaresan, A., On the observation of negative magnetization under zero-field-cooled process. *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 1162-1164.
214. Dutta, D. P.; Manjanna, J.; Tyagi, A. K., Magnetic properties of sonochemically synthesized CoCr_2O_4 nanoparticles *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 043915.
215. Miao, F. X.; Deng, Z. H.; Lv, X. S.; Gu, G. X.; Wan, S. M.; Fang, X. D.; Zhang, Q. L.; Yin, S. T., Fundamental properties of CdFe_2O_4 semiconductor thin film. *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 2036-2039.
216. Gao, D. Q.; Shi, Z. H.; Xu, Y.; Zhang, J.; Yang, G. J.; Zhang, J. L.; Wang, X. H.; Xue, D. S., Synthesis, Magnetic Anisotropy and Optical Properties of Preferred Oriented Zinc Ferrite Nanowire Arrays. *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *5*, 1289-1294.
217. Cheng, C.; Liu, C. S., Effects of cation distribution in ZnFe_2O_4 and CdFe_2O_4 : ab initio studies *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *145*, 012028.
218. Cheng, C., Long-range antiferromagnetic interactions in ZnFe_2O_4 and CdFe_2O_4 : Density functional theory calculations. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 132403
219. Chinnasamy, C. N.; Narayanasamy, A.; Ponpandian, N.; Joseyphus, R. J.; Chattopadhyay, K.; Shinoda, K.; Jeyadevan, B.; Tohji, K.; Nakatsuka, K.; Greneche, J. M., Ferrimagnetic ordering in nanostructured CdFe_2O_4 spinel. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 527-529.
220. Wang, Z. W.; Schiferl, D.; Zhao, Y. S.; O'Neill, H. S. C., High pressure Raman spectroscopy of spinel-type ferrite ZnFe_2O_4 . *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64*, 2517-2523.
221. Maletin, M.; Moshopoulou, E. G.; Kontos, A. G.; Devlin, E.; Delimitis, A.; Zaspalis, V.; Nalbandian, L.; Srdic, V. V., Synthesis and structural characterization of In-doped ZnFe_2O_4 nanoparticles. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 4391-4394.

-
222. Singh, J. P.; Srivastava, R. C.; Agrawal, H. M.; Kumar, R., Micro-Raman investigation of nanosized zinc ferrite: effect of crystallite size and fluence of irradiation. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 1510-1517.
223. Wang, Z. W.; Lazor, P.; Saxena, S. K.; O'Neill, H. S. C., High pressure Raman spectroscopy of ferrite MgFe_2O_4 . *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37*, 1589-1602.
224. Brezesinski, K.; Haetge, J.; Wang, J.; Mascotto, S.; Reitz, C.; Rein, A.; Tolbert, S. H.; Perlich, J.; Dunn, B.; Brezesinski, T., Ordered Mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite) Thin-Film Electrodes for Application in High Rate Rechargeable Lithium Batteries. *Small* **2011**, *7*, 407-414.
225. de Faria, D. L. A.; Silva, S. V.; de Oliveira, M. T., Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873-878.
226. Cusco, R.; Ibanez, J.; Domenech-Amador, N.; Artus, L.; Zuniga-Perez, J.; Munoz-Sanjose, V., Raman scattering of cadmium oxide epilayers grown by metal-organic vapor phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*.
227. Lee, H.; Jung, J. C.; Kim, H.; Chung, Y. M.; Kim, T. J.; Lee, S. J.; Oh, S. H.; Kim, Y. S.; Song, I. K., Effect of Divalent Metal Component (Me^{II}) on the Catalytic Performance of $\text{Me}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of n-Butene to 1,3-Butadiene. *Catal. Lett.* **2008**, *124*, 364-368.
228. Mullet, M.; Guillemin, Y.; Ruby, C., Oxidation and deprotonation of synthetic $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ (oxy)hydroxycarbonate Green Rust: An X-ray photoelectron study. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 81-89.
229. Krezhov, K.; Konstantinov, P.; Asenov, S., Neutron diffraction and mössbauer effect study of quenched $^{112}\text{CdFe}_2\text{O}_4$. *Physica B* **2000**, *276*, 636-637.
230. Anand, V. K.; Adroja, D. T.; Hillier, A. D., Ferromagnetic cluster spin-glass behavior in PrRhSn_3 . *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 014418.
231. Vanhook, H. J., Phase Relations in the System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-YFeO}_3$ in Air. *J. Am. Ceram. Soc.* **1961**, *44*, 208-214.
232. Vanhook, H. J., Phase Relations in the Ternary System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-YFeO}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.* **1962**, *45*, 162-165.
233. Buscaglia, V.; Caracciolo, F.; Bottino, C.; Leoni, M.; Nanni, P., Reaction diffusion in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system. *Acta Mater.* **1997**, *45*, 1213-1224.

-
234. Roof, I. P.; Smith, M. D.; zur Loye, H. C., Crystal growth of a new series of non-centrosymmetric oxides, Ln_3FeO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd). *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 1211-1214.
235. Liu, F. S.; Liu, Q. L.; Liang, J. K.; Yang, L. T.; Song, G. B.; Luo, J.; Rao, G. H., A systematic study on crystal structure and magnetic properties of Ln_3GaO_6 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ and Er). *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1796-1802.
236. Liu, F. S.; Liu, Q. L.; Liang, J. K.; Luo, J.; Yang, L. T.; Song, G. B.; Zhang, Y.; Wang, L. X.; Yao, J. N.; Rao, G. H., Crystal structure and photoluminescence of Tb^{3+} doped Y_3GaO_6 . *J. Alloy. Compd.* **2006**, *425*, 278-283.
237. Sim, S. M.; Keller, K. A.; Mah, T. I., Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 713-717.
238. Iida, Y.; Towata, A.; Tsugoshi, T.; Furukawa, M., In situ Raman monitoring of low-temperature synthesis of YAG from different starting materials. *Vib. Spectrosc.* **1999**, *19*, 399-405.
239. Caponetti, E.; Enzo, S.; Lasio, B.; Saladino, M. L., Co-precipitation synthesis of neodymium-doped yttrium aluminium oxides nanopowders: Quantitative phase investigation as a function of joint isothermal treatment conditions and neodymium content. *Opt. Mater.* **2007**, *29*, 1240-1243.
240. Popova, V. F.; Petrosyan, A. G.; Tugova, E. A.; Romanov, D. P.; Gusarov, V. V., Y_2O_3 - Ga_2O_3 phase diagram. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2009**, *54*, 624-629.
241. Liu, F. S.; Liu, Q. L.; Liang, J. K.; Song, G. B.; Luo, J.; Yang, L. T.; Zhang, Y.; Rao, G. H., Crystal structure and magnetic properties of $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ and $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. *J. Alloy. Compd.* **2004**, *381*, 26-31.
242. Hussein, G. A. M., Formation of high surface-area yttrium oxide by the thermal decomposition of different inorganic precursors. *Thermochim. Acta* **1994**, *244*, 139-151.
243. Scott, G. B.; Lacklison, D. E.; Page, J. L., Absorption spectra of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) and $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Fe}^{3+}$. *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 971-986.
244. Balzarotti, A.; Picozzi, P.; Ricchiuto, A.; Santucci, S., Thermoreflectance studies of yttrium-iron garnet crystals. *J. Phys. C Solid State* **1979**, *12*, 5233-5243.
245. Wemple, S. H.; Blank, S. L.; Seman, J. A.; Biolsi, W. A., Optical properties of epitaxial iron garnet thin films. *Phys. Rev. B* **1974**, *9*, 2134-2144.

-
246. Sherman, D. M.; Waite, T. D., Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV *Am. Miner.* **1985**, *70*, 1262-1269.
247. Vidal, B.; José, T., Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition*, Taylor & Francis: 2007; pp 1737-1745.
248. Ching, W. Y.; Gu, Z. Q.; Xu, Y. N., Theoretical calculation of the optical properties of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 6883-6885.
249. Shablaev, S. I.; Pisarev, R. V., Nonlinear optical spectroscopy of electronic states in the yttrium iron garnet $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. *Jetp Lett.* **1987**, *45*, 626-630.
250. Wittekoek, S.; Popma, T. J. A.; Robertson, J. M.; Bongers, P. F., Magneto-optic spectra and the dielectric tensor elements of bismuth-substituted iron garnets at photon energies between 2.2-5.2 eV. *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 2777-2788.
251. Larsen, P. K.; Metselaar, R., Defects and the electronic properties of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. *J. Solid State Chem.* **1975**, *12*, 253-258.
252. Wood, D. L.; Remeika, J. P., Effect of Impurities on the Optical Properties of Yttrium Iron Garnet *J. Appl. Phys.* **1967**, *38*, 1038-1045.
253. Simsa, Z.; Zemek, J., XPS investigation of LPE garnet films. *Czech. J. Phys.* **1990**, *40*, 1274-1282.
254. Hurrell, J. P.; Porto, S. P. S.; Chang, I. F.; Mitra, S. S.; Bauman, R. P., Optical Phonons of Yttrium Aluminum Garnet. *Phys. Rev.* **1968**, *173*, 851-856.
255. Song, J. J.; Klein, P. B.; Wadsack, R. L.; Selders, M.; Mroczkowski, S.; Chang, R. K., Raman-active phonons in aluminum, gallium, and iron garnets. *J. Opt. Soc. Am.* **1973**, *63*, 1135-1140.
256. Popovic, Z. V.; Dohcevic-Mitrovic, Z.; Scepanovic, M.; Grujic-Brojcic, M.; Askrabic, S., Raman scattering on nanomaterials and nanostructures. *Ann. Phys. (Berlin)* **2011**, *523*, 62-74.
257. Novak, P.; Englich, J.; Stepankova, H.; Kohout, J.; Lutgemeier, H.; Wagner, K.; Tolksdorf, W., Antisite defects in yttrium iron garnet. *J. Phys. IV* **1997**, *7*, 283-286.
258. Novak, P.; Englich, J.; Stepankova, H.; Kohout, J.; Lutgemeier, H.; Wagner, K.; Tolksdorf, W., Evidence for Magnetic Interactions between Distant Cations in Yttrium Iron Garnet. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 545-548.

-
259. Dilawar, N.; Varandani, D.; Mehrotra, S.; Poswal, H. K.; Sharma, S. M.; Bandyopadhyay, A. K., Anomalous high pressure behaviour in nanosized rare earth sesquioxides. *Nanotechnology* **2008**, *19*.
260. Kumar, P. S. A.; Joy, P. A.; Date, S. K., Origin of the cluster-glass-like magnetic properties of the ferromagnetic system $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CsO}_3$. *J. Phys.-Condens. Mat.* **1998**, *10*, L487-L493.
261. Du, F.; Bie, X. F.; Chen, Y.; Wei, Y. J.; Liu, L. N.; Wang, C. Z.; Zou, G. T.; Chen, G., Cluster-spin-glass behavior in layered $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*.
262. Popova, E.; Keller, N.; Gendron, F.; Guyot, M.; Brianso, M. C.; Dumond, Y.; Tessier, M., Structure and magnetic properties of yttrium-iron-garnet thin films prepared by laser deposition. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 1422-1428.
263. Krockenberger, Y.; Yun, K. S.; Hatano, T.; Arisawa, S.; Kawasaki, M.; Tokura, Y., Layer-by-layer growth and magnetic properties of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ thin films on $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 123911.
264. Lisfi, A.; Williams, C. M., Magnetic anisotropy and domain structure in epitaxial CoFe_2O_4 thin films. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 8143-8145.
265. Vaqueiro, P.; Lopez-Quintela, M. A.; Rivas, J.; Greneche, J. M., Annealing dependence of magnetic properties in nanostructured particles of yttrium iron garnet prepared by citrate gel process. *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *169*, 56-68.
266. Sanchez, R. D.; Rivas, J.; Vaqueiro, P.; Lopez-Quintela, M. A.; Caeiro, D., Particle size effects on magnetic garnets prepared by a properties of yttrium iron sol-gel method. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *247*, 92-98.
267. Rajendran, M.; Deka, S.; Joy, P. A.; Bhattacharya, A. K., Size-dependent magnetic properties of nanocrystalline yttrium iron garnet powders. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *301*, 212-219.
268. Geselbracht, M. J.; Cappellari, A. M.; Ellis, A. B.; Rzeznik, M. A.; Johnson, B. J., Rare Earth Iron Garnets: Their Synthesis and Magnetic Properties. *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 696.
269. Levitin, R. Z.; Snegirev, V. V.; Kopylov, A. V.; Lagutin, A. S.; Gerber, A., Magnetic method of magnetocaloric effect determination in high pulsed magnetic fields. *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *170*, 223-227.

-
270. Phan, M. H.; Morales, M. B.; Chinnasamy, C. N.; Latha, B.; Harris, V. G.; Srikanth, H., Magnetocaloric effect in bulk and nanostructured $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ materials *J. Phys. D Appl. Phys.* **2009**, *42*.
271. Hong, Y. J.; Kum, J. S.; Shim, I. B.; Kim, C. S., Spin rotation at compensation point studies of $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ by Mössbauer spectroscopy. *IEEE T. Magn.* **2004**, *40*, 2808-2810.
272. Hur, N.; Park, S.; Guha, S.; Borissov, A.; Kiryukhin, V.; Cheong, S. W., Low-field magnetodielectric effect in terbium iron garnets. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*.
273. Lahoubi, M.; Guillot, M.; Marchand, A.; Tcheou, F.; Roudault, E., Double umbrella structure in terbium iron garnet. *IEEE T. Magn.* **1984**, *20*, 1518-1520.
274. Louca, D.; Kamazawa, K.; Proffen, T., Formation of local electric dipoles with no unique polar axis in $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*.
275. Lahoubi, M.; Bouguerra, A.; Kihal, A.; Fillion, G., Magnetic phase diagrams of dysprosium iron garnet (DyIG) in high dc fields. *J. Alloy. Compd.* **1998**, *275*, 598-601.
276. Lahoubi, M.; Younsi, W.; Soltani, M. L.; Voiron, J.; Schmitt, D., Low temperature spin reorientation in dysprosium iron garnet. *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *150*, 042108.
277. Song, K. M.; Park, Y. A.; Lee, K. D.; Yun, B. K.; Jung, M. H.; Cho, J.; Jung, J. H.; Hur, N., Magnetodielectric effect via a noncollinear-to-collinear spin reorientation in rare-earth iron garnets. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*.
278. Marezio, M.; Remeika, J. P.; Dernier, P. D., The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites. *Acta Crystall. B Stru.* **1970**, *B 26*, 2008-2022.
279. Bazzoni, M.; Bettinelli, M.; Daldosso, M.; Enzo, S.; Serra, F.; Speghini, A., Structural and thermal investigation of gadolinium gallium mixed oxides obtained by coprecipitation: Observation of a new metastable phase. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2301-2305.
280. Pyykko, P., Relativistic Effects in Structural Chemistry. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.
281. Zhang, H. Z.; Banfield, J. F., Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2073-2076.

-
282. Garvie, R. C., The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1238-1243.
283. Iliev, M. N.; Lee, H. G.; Popov, V. N.; Abrashev, M. V.; Hamed, A.; Meng, R. L.; Chu, C. W., Raman- and infrared-active phonons in hexagonal YMnO₃: Experiment and lattice-dynamical calculations. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 2488-2494.
284. Venugopalan, S.; Becker, M. M., Raman scattering study of LuFeO₃. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3833-3836.
285. Gupta, H. C.; Singh, M. K.; Tiwari, L. M., Lattice dynamic investigation of Raman and infrared wavenumbers at the zone center of orthorhombic RFeO₃ (R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm) perovskites. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 67-70.
286. Venugopalan, S.; Dutta, M.; Ramdas, A. K.; Remeika, J. P., Magnetic and vibrational excitations in rare-earth orthoferrites: A Raman scattering study. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 1490-1497.
287. Urban, M. W.; Cornilsen, B. C., Bonding anomalies in the rare earth sesquioxides. *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, *48*, 475-479.
288. Dilawar, N.; Mehrotra, S.; Varandani, D.; Kumaraswamy, B. V.; Haldar, S. K.; Bandyopadhyay, A. K., A Raman spectroscopic study of C-type rare earth sesquioxides. *Mater. Charact.* **2008**, *59*, 462-467.
289. White, W. B.; Keramida, Vg, Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure. *Spectrochim. Acta A-M.* **1972**, *A 28*, 501-509.
290. Grunberg, P.; Koningstein, J. A.; van Uitert, L. G., Optical Phonons in Iron Garnets. *J. Opt. Soc. Am.* **1971** *61*, 1613-1617.
291. Litvinchuk, A. P.; Iliev, M. N.; Popov, V. N.; Gospodinov, M. M., Raman and infrared-active phonons in hexagonal HoMnO₃ single crystals: magnetic ordering effects. *J. Phys.-Condens. Mat.* **2004**, *16*, 809-819.
292. Vermette, J.; Jandl, S.; Gospodinov, M. M., Raman study of spin-phonon coupling in ErMnO₃. *J. Phys.-Condens. Mat.* **2008**, *20*, 425219.
293. Fukumura, H.; Hasuike, N.; Harima, H.; Kisoda, K.; Fukae, K.; Yoshimura, T.; Fujimura, N., Spin-phonon coupling in multiferroic YbMnO₃ studied by Raman scattering. *J. Phys.-Condens. Mat.* **2009**, *21*.
294. Vermette, J.; Jandl, S.; Mukhin, A. A.; Ivanov, V. Y.; Balbashov, A.; Gospodinov, M. M.; Pinsard-Gaudart, L., Raman study of the antiferromagnetic

phase transitions in hexagonal YMnO_3 and LuMnO_3 . *J. Phys.-Condens. Mat.* **2010**, *22*, 356002.

295. Fukumura, H.; Matsui, S.; Harima, H.; Kisoda, K.; Takahashi, T.; Yoshimura, T.; Fujimura, N., Raman scattering studies on multiferroic YMnO_3 . *J. Phys.-Condens. Mat.* **2007**, *19*, 365239.

296. Pavlov, V. V.; Akbashev, A. R.; Kalashnikova, A. M.; Rusakov, V. A.; Kaul, A. R.; Bayer, M.; Pisarev, R. V., Optical properties and electronic structure of multiferroic hexagonal orthoferrites RFeO_3 ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$). *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 056105.

9. VERÖFFENTLICHUNGEN UND TAGUNGSBEITRÄGE

(1) Suchomski, C.; Reitz, C.; Brezesinski, K.; de Sousa, C. T.; Rohnke, M.; Iimura, K.; de Araujo, J. P. E.; Brezesinski, T., Structural, Optical, and Magnetic Properties of Highly Ordered Mesoporous MCr_2O_4 and $\text{MCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) Spinel Thin Films with Uniform 15 nm Diameter Pores and Tunable Nanocrystalline Domain Sizes. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 155-165. (DOI: 10.1021/cm2026043)

(2) Reitz, C.; Suchomski, C.; Haetge, J.; Leichtweiss, T.; Jaglicic, Z.; Djerdj, I.; Brezesinski, T., Soft-templating synthesis of mesoporous magnetic CuFe_2O_4 thin films with ordered 3D honeycomb structure and partially inverted nanocrystalline spinel domains. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4471-4473. (DOI: 10.1039/C2CC31006F)

(3) Weidmann, C.; Brezesinski, K.; Suchomski, C.; Tropp, K.; Grosser, N.; Haetge, J.; Smarsly, B. M.; Brezesinski, T., Morphology-Controlled Synthesis of Nanocrystalline $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Thin Films, Powders, Microbeads, and Nanofibers with Tunable Pore Sizes from Preformed Oligomeric Oxo-Hydroxo Building Blocks. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 486-494. (DOI: 10.1021/cm202692q)

(4) Reitz, C.; Suchomski, C.; Weidmann, C.; Brezesinski, T., Block copolymer-templated BiFeO_3 nanoarchitectures composed of phase-pure crystallites intermingled with a continuous mesoporosity: Effective visible-light photocatalysts? *Nano Res.* **2011**, *4*, 414-424. (DOI: 10.1007/s12274-011-0096-y)

(5) Haetge, J.; Suchomski, C.; Brezesinski, T., Ordered Mesoporous MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) Thin Films with Nanocrystalline Walls, Uniform 16 nm Diameter Pores and High Thermal Stability: Template-Directed Synthesis and Characterization of Redox Active Trevorite. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11619-11626. (DOI:10.1021/ic102052r)

POSTERPRÄSENTATIONEN

(6) Suchomski, C.; Weidmann, C.; Brezesinski, K.; Ostermann, R.; Tropp, K.; Grosser, N.; Smarsly, B. M.; Brezesinski, T., Nanocrystalline $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $m\text{-HfO}_2$ Materials with Different Morphologies Made from Preformed Building Blocks. 23. Deutsche Zeolith-Tagung, Nürnberg-Erlangen, 2011.

(7) Suchomski, C.; Smarsly, B. M.; Brezesinski, T., Highly Dispersable Metal Oxide Nanoparticles: Formation Mechanism and Assembly into Nanofibers and Ordered Mesoporous Materials in Powder and Thin Film Format. 22. Deutsche Zeolith-Tagung, München, 2010.

10. DANKSAGUNG

Zum Schluss möchte ich die Dissertation mit einer Danksagung enden lassen. An dieser Stelle sei den Personen recht herzlich gedankt, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Im Einzelnen danke ich meinem Doktorvater **Prof. Dr. Bernd Smarsly** für das entgegengebrachte Vertrauen, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren.

Ebenfalls danke ich **Dr. Torsten Brezesinski** für die Überlassung des interessanten Forschungsthemas und intensive Betreuung dieser Arbeit, für das Teilen von Fachwissen sowie für anregende und hilfreiche Diskussionen.

Bei **Prof. Dr. Michael Tiemann** von der Universität Paderborn möchte ich mich für das entgegengebrachte Interesse an meiner Arbeit und Übernahme des Korreferats bedanken.

Für die gute Zusammenarbeit während der Promotion danke ich **Dipl.-Chem. Jan Haetge, M.Sc. Christian Reitz** und **Dipl.-Chem. Christoph Weidmann**.

Ebenfalls danke ich **Prof. Joao Pedro Esteves de Araujo** und **M. Sc. Célia Tavares de Sousa** von der Universität Porto sowie **Dr. Zvonko Jagličić** und von der Universität Ljubljana und **Dr. Igor Djerdj** vom Ruder Bošković Institut in Zagreb für SQUID-Messungen an meinen mesoporösen Metalloxidfilmen.

Für thermogravimetrische Messungen danke ich **Hubert Wörner** aus dem Arbeitskreis von **Prof. Sabine Schlecht** (Anorganische Chemie, Universität Gießen).

Der gesamten Arbeitsgruppe Smarsly danke ich für das stets angenehme Arbeitsklima.

Für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich **M.A. Gwyneth Schulz, Christian Reitz** und **Torsten Brezesinski**.

Der Stiftung Stipendien-Fonds der Chemischen Industrie (FCI) gilt mein Dank für ein gewährtes Doktorandenstipendium.

Abschließend will ich besonders meiner Verlobten **Katharina** für ihre liebevolle Unterstützung danken, die immer für mich da war und ist.